ББК 35.41
В 67
УДК 691.51/.55 : 666.9(075.8)

Рецензент: кафедра технологии вяжущих веществ и бетона Воронежского инженерно-строительного института (зав. кафедрой проф. *В. В. Помазков*)

Волженский А. В. и др.

В 67 Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Стройиздат, 1979. — 476 с., ил.

Рассмотрены основные принципы технологии минеральных вяжущих веществ, применяемых для изготовления бетонных и железобетонных изделий и конструкций. Основное внимание уделено рассмотрению свойств вяжущих веществ и особенностей их применения в производстве изделий. Изложены физико-химические основы процессов твердения вяжущих веществ, освещены современные методы интенсификации и регулирования этих процессов, позволяющие получать бетоны с требуемыми свойствами. Отражены новые данные по технологии вяжущих и их строительным свойствам в зависимости от микроструктуры цементного камня.

Учебник предназначен для студентов вузов, обучающихся по специальности «Производство строительных изделий и конструкций».

В $\frac{30209\text{-}249}{047(01)\text{-}79}$ 123-79

ББК 35.41
6П7.3

Предисловие

Учебник «Минеральные вяжущие вещества» написан в соответствии с учебной программой для студентов строительно-технологических факультетов инженерно-строительных и других институтов, специализирующихся в области технологии бетонных и железобетонных изделий (специальность № 1207). Поэтому основное внимание в нем уделено характеристике и описанию тех свойств и особенностей различных вяжущих веществ, от которых зависит наиболее эффективное применение их в различных конструкциях. В учебнике излагаются физико-химические основы процессов твердения вяжущих, освещаются современные методы интенсификации и регулирования этих процессов, позволяющие получать бетоны с требуемыми строительными свойствами. Отражено влияние микроструктуры новообразований, возникающих при твердении, на такие свойства затвердевших вяжущих, а следовательно, и бетонов, как прочность, деформативность и др.

Принципы технологии вяжущих изложены в сокращенном виде в той мере, в какой это необходимо студентам строительных вузов. Освещены вопросы, связанные с экономикой производства тех или иных вяжущих, приведены сведения по охране труда рабочих на соответствующих предприятиях. Вопросы автоматизации производственных процессов, а также характеристики оборудования, применяемого на заводах минеральных вяжущих веществ, рассмотрены с учетом того, что студенты изучают курсы «Основы автоматики и автоматизация производственных процессов» и «Механическое оборудование заводов».

Учебник «Минеральные вяжущие вещества» написан применительно к требованиям и особенностям подготовки высококвалифицированных инженеров-технологов в области бетона и железобетона.

Первое и второе издания учебника, вышедшие в 1966 и 1973 г., получили положительную оценку читателей.

В настоящем, третьем издании отражены новейшие достижения советской и зарубежной науки и техники в области неорганических вяжущих веществ.

В соответствии с намеченным XXV съездом КПСС курсом на повышение эффективности производства и качества продукции в новом издании учебника расширенному рассмотрению подверглись вопросы новых технологий различных материалов, автоматизации и механизации производственных процессов, применения новых видов цементов, добавок различного назначения и др. Учтены также все изменения в области стандартизации вяжущих материалов и исходного сырья.

В связи с преждевременной кончиной д-ра техн. наук проф. Ю. С. Бурова и канд. техн. наук доц. В. С. Колокольникова подготовка рукописи к настоящему изданию выполнена без их участия.

А. В. Волженский выражает благодарность сотрудникам кафедры «Технология вяжущих веществ и бетона» Воронежского инженерно-строительного института и ее заведующему д-ру техн. наук проф. В. В. Помазкову за труд по рецензированию учебника и высказанные при этом ценные замечания.

А. В. Волженским написаны предисловие, главы I—III, VI, X — XIII, XVII и XVIII; глава VIII написана совместно с Ю. С. Буровым и В. С. Колокольниковым; глава IX — совместно с В. С. Колокольниковым; глава XVI — совместно с Ю. С. Буровым; Ю. С. Буровым написаны главы IV, V, VII, XV и XIX; глава XIV написана совместно с В. С. Колокольниковым; В. С. Колокольниковым написана глава XX.

Проф. А. В. Волженский

Часть первая

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВАХ, ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Существует значительное количество разнообразных вяжущих, однако в строительстве применяется лишь часть из них. Их называют строительными вяжущими веществами и делят на две основные группы:

1) неорганические (минеральные) вяжущие вещества;

2) органические вяжущие вещества, из которых больше всего используют продукты перегонки нефти и каменного угля (битумы и дегти), называемые часто «черными» вяжущими.

В учебнике «Минеральные вяжущие вещества» рассматриваются только неорганические вяжущие вещества, главнейшие из которых — портландцемент и его разновидности, известь, гипс и др.

Строительными минеральными вяжущими веществами называют порошковидные материалы, которые после смешения с водой (а в отдельных случаях с растворами некоторых солей) образуют массу, постепенно затвердевающую и переходящую в камневидное состояние.

Почти все минеральные вяжущие вещества получают путем грубого и тонкого измельчения исходных материалов и полупродуктов с последующей термической обработкой при разных температурах. В этих условиях протекают разнообразные физико-химические процессы, обеспечивающие получение продукта с требуемыми свойствами.

Большинство минеральных вяжущих твердеет в результате возникновения гидратных новообразований при взаимодействии вяжущего вещества с водой. Лишь в некоторых случаях, например у гашеной воздушной извести, твердение происходит в результате взаимодействия ее с углекислотой воздуха и одновременной перекристаллизации гидрата окиси кальция.

Минеральные вяжущие используются в подавляющем большинстве случаев в смеси с водой и с так называемыми заполнителями, которые представляют собой минеральные (а иногда и органические) материалы, состоящие из отдельных зерен, кусков, волокон разных размеров. Вяжущие в смеси с мелким заполнителем (песком) дают растворы, в смеси с мелкими и крупными заполнителями (гравием, щебнем и т. п.) — бетоны. В отдельных случаях вяжущие используют только в виде смесей с водой без заполнителей. Использование вяжущих в смеси с заполнителями обусловлено двумя основными причинами. Первая причина экономического характера — стоимость вяжущих относительно высока, поэтому для снижения стоимости изделия, конструкции и т. п. их необходимо изготовлять с минимальным расходом вяжущего. Для каждого вида изделий и конструкций их расход определяется рядом требований, предусматривающих необходимую строительную прочность, надежность и долговечность того или иного сооружения. Вторая причина — технического характера. Дело в том, что вяжущие вещества в виде теста без заполнителей обнаруживают повышенную склонность к усадке и набуханию как при твердении, так и под влиянием тепловлажностных изменений. Это зачастую приводит к образованию трещин и ускоренному разрушению конструкций и сооружений.

Производство вяжущих веществ представляет собой комплекс химических и физико-механических воздействий на исходные материалы, осуществляемых в требуемой последовательности.

Вяжущие вещества — основа современного строительства. Их широко применяют для изготовления штукатурных и кладочных растворов, а также разнообразных бетонов (тяжелых и легких). Из бетонов же изготовляют всевозможные строительные изделия и конструкции, в том числе и армированные сталью (железобетонные, армосиликатные и др.). Бетоны на вяжущих веществах применяют также для возведения отдельных частей зданий и целых сооружений (мосты, плотины и т. п.).

Значение вяжущих веществ в современном строительстве иллюстрируется следующими данными. При возведении жилых домов из кирпича или бетонных и железобетонных изделий на 1 м^2 жилой площади в среднем расходуется до 300 кг вяжущих веществ (цемента, извести, гипса). Только на жилищное строительство ежегодно требуется до 35 — 40 млн. т вяжущих веществ, а на промышленное, гидротехническое, сельскохозяйственное и другие его виды— значительно больше. В частности, на возведение таких уникальных сооружений, как Волгоградская, Братская, Красноярская гидроэлектростанции, требуется 1,5—2 млн. т цемента.

В 1980 г. будет выпущено до 135 млн. м^3 сборных железобетонных изделий и конструкций, на что потребуется до 45 млн. т цемента.

Глава II

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О РАЗВИТИИ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Одним из первых вяжущих, которым пользовался человек, была необожженная глина. Этот материал применяется и до сих пор для возведения простейших сооружений, когда от изделий и конструкций не требуется высокой прочности. Вследствие слабых вяжущих свойств, а главное, вследствие малой стойкости во влажных условиях необожженная глина со временем перестала соответствовать возросшим требованиям строительной техники. За 2500—3000 лет до н. э. были найдены искусственные способы изготовления вяжущих веществ, в первую очередь гипса и извести, получаемых обжигом соответствующих горных пород. За 2600 лет до н. э. гипс уже использовали при сооружении пирамид в Египте. Со временем научились придавать гидравлические свойства известковым растворам с помощью таких добавок, как обожженная глина и горные породы вулканического происхождения (туфы, пеплы, пемзы) в измельченном виде. Подобные растворы использовали преимущественно в строительстве гидротехнических сооружений. По ряду свидетельств уже с III в. до н. э. их применяли на Апеннинском полуострове, где есть залежи вулканических туфов и пеплов.

Вяжущие вещества на Руси применялись уже в глубокой древности. При ссоружении Десятинной церкви в Киеве в 990 г., по данным Б. С. Швецова и В. Н. Суровцева, использовали известь. Стены Софийского собора в Киеве, построенного в XI в., сложены на извести с добавкой такого количества измельченного кирпича, при котором достигается наибольшая долговечность растворов. По данным В. Н. Юнга, в XI — XV вв. в России применяли как жирную кальциевую, так и тощую магнезиальную известь.

В 1584 г. в Москве был учрежден Каменный приказ, который наряду с заготовкой строительного камня и выпуском кирпича ведал также изготовлением извести. Организация Каменного приказа послужила дальнейшим толчком в развитии ее производства.

Для получения гидравлических растворов древние русские строители и технологи кроме измельченного кирпича прибавляли к извести некоторые естественные породы, а для специальных целей — бычью кровь, творог, яичный белок и другие вещества, что свидетельствует о высоких требованиях к качеству возводившихся сооружений.

Применение тощей извести еще в постройках XV в., например при сооружении Ивангородской крепости, свидетельствовало об умении использовать вяжущие, полученные из известняков с примесью глины, т. е. так называемую гидравлическую известь.

В XVIII в. в России систематизируется накопленный опыт производства и применения вяжущих веществ, плодотворно разрабатываются научные и практические проблемы. Это было связано с общим большим ростом русской промышленности и культуры: в XVIII в. в России было построено свыше 3 тыс. промышленных предприятий, не считая горных заводов; в 1725 г. была основана Академия наук.

В связи с большим промышленным, военным и гражданским строительством потребовались более эффективные, чем известь и гипс, вяжущие вещества. Во второй половине XVIII в. в России разрабатываются и осваиваются способы изготовления вяжущих веществ из мергелей и искусственных смесей, по составу подобных мергелям. В 1807 г. акад. В. М. Севергин дает полное описание свойств вяжущего вещества, получаемого обжигом мергеля с последующим размолом полученного продукта, который по современной терминологии был типичным романцементом.

В 1822 г. в Петербурге Шарлевилем был опубликован «Трактат об искусстве изготовлять хорошие строительные растворы». В нем обобщены опыт производства и применения вяжущих в России, а также результаты специальных опытов, проведенных группой русских ученых. В Трактате, в частности, описываются способы изготовления гидравлических вяжущих веществ (цементов) из природных мергелей и искусственных смесей извести с глиной.

В 1825 г. в Москве была опубликована книга Егора Челиева под названием «Полное наставление, как изготовлять дешевый и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов и штукатурки каменных и деревянных строений». Егор Челиев описывает способ производства вяжущего из смеси извести или известковой штукатурки с глиной. Он считает необходимым обжиг смесей при белом калении до частичного расплавления компонентов в стекло, а также последующее измельчение полученного продукта и рекомендует при затворении вяжущего водой вводить небольшое количество гипса.

Все это свидетельствует о высоком уровне русской науки о вяжущих веществах, которого она достигла к концу XVIII и началу XIX в.

Изобретателем современного портландцемента часто считают англичанина Джозефа Аспдина. В 1824 г. он получил патент на изготовление вяжущего вещества из смеси извести с глиной обжигом ее до полного удаления углекислоты. Это вяжущее он назвал портландцементом, хотя по свойствам оно являлось разновидностью романцемента и, следовательно, не походило на современный портландцемент, получаемый обжигом строго дозированных исходных сырьевых смесей до спекания.

Егор Челиев, понимавший значение обжига смеси исходных компонентов «добела», описал уже применявшийся способ изготовления гидравлического вяжущего, который был более совершенным, чем способ Джозефа Аспдина. Таким образом, основоположником производства портландцемента в нашей стране является Е. Челиев.

Работы русских ученых создали предпосылки к организации предприятий вяжущих материалов в различных районах России. В 1856 г. был пущен в действие первый завод портландцемента в Гродзеце. В 60-х и последующих годах XIX в. были построены заводы в Риге, Новороссийске, Щурове, Брянске и других городах. Ко времени первой мировой войны в России насчитывалось 60 цементных за-

водов с годовой производительностью около 1,6 млн. т цемента. Одновременно сооружались также многочисленные известковые и гипсовые предприятия.

В XIX и начале XX в. русские ученые во главе с Д. И. Менделеевым продолжали изучение вяжущих веществ. Их работы оказали большое влияние на развитие отечественной и зарубежной науки, способствовали развитию промышленности.

А. Р. Шуляченко (1841—1903) изучал процессы твердения вяжущих веществ; в частности, исследовал влияние магнезии на изменение объема твердеющих цементов, установил предельно допустимое содержание ее в цементе в количестве 3%, что и было внесено в нормы. Им же проведены работы, связанные с изучением влияния морской воды на портландцемент, а также роли в этом случае гидравлических добавок. Совместно с И. Г. Малюгой и другими учеными им были в 1881 г. разработаны первые русские нормы на портландцемент с методами определения его свойств. Он энергично содействовал созданию отечественной цементной промышленности.

Н. А. Белелюбский (1845—1922) был крупнейшим ученым в области испытания материалов и одним из основоположников русских норм и технических условий на строительные материалы. Им разработан ряд методов испытания материалов, вошедших в международную практику.

Н. Н. Лямин (1870—1912) работал над вопросами твердения цементов и, в частности, доказал, что при твердении цемента выделяется свободный гидрат окиси кальция. Он исследовал также влияние некоторых ускорителей твердения и, в частности, хлористого кальция.

С. А. Дружинин (1872—1935) провел крупные исследования различных гидравлических добавок и влияния их на стойкость портландцемента в минерализованных водах. Его работы способствовали широкому применению цементов с гидравлическими добавками в строительстве морских сооружений.

После временного упадка производства вяжущих веществ в период первой империалистической и гражданской войн уже с 1922—1923 гг. начинается систематический рост их выпуска, а к 1928 г. он превысил уровень дореволюционного производства (табл. 1). В 1962 г. СССР вышел на первое место в мире по выпуску цемента, опередив США.

Для современного состояния отечественной промышленности характерна большая концентрация производства. Так, средняя годовая мощность заводов в 1975 г. достигла

Таблица 1. **Рост выпуска основных вяжущих, млн. т**

Вяжущие	Годы							
	1913	1928	1940	1950	1965	1970	1975	1980 (план)
Цемент	1,78	1,85	5,7	10,2	72,4	95,2	122	143—146
Известь строительная	0,15	0,53	3	4,2	8,1	9,2	9,9	12,9*
Гипс строительный	0,2	0,25	0,9	1,7	4,4	4,7	4,8	6*

* По МПСМ СССР.

почти 1,5 млн. т. На предприятиях производительностью 1,5 млн. т и более вырабатывается до 80—85% общего выпуска цемента. В настоящее время работают заводы мощностью 2,5—3,6 млн. т, оборудованные вращающимися печами производительностью до 3000 т клинкера в сутки и более. Такая большая концентрация производства на мощных предприятиях позволяет осуществлять высокую механизацию и автоматизацию технологических процессов, что способствует росту производительности труда, повышению качества продукции и снижению ее стоимости. Выработка на одного рабочего в год на лучших заводах достигает 3500—4000 т. На новейших предприятиях с полной механизацией и автоматизацией основных и вспомогательных процессов производительность труда в ближайшее время повысится до 5000 т и более в год на одного рабочего.

В настоящее время в СССР выпускаются разнообразные цементы, в том числе портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент и др. Выпускается большое количество портландцемента марок 500—600 и выше, а также специальные цементы — сульфатостойкий, гидрофобный, пластифицированный, дорожный и др. Организовано производство быстротвердеющего шлакопортландцемента марки 400 и выше. Разработаны составы и технология особобыстротвердеющих цементов, прочность которых через сутки нормального твердения достигает 75 — 90% 28-суточной прочности.

Высокого уровня достигла также промышленность известковых и гипсовых вяжущих веществ, объединяющая современные высокомеханизированные крупные предприятия.

Развитие промышленности минеральных вяжущих веществ в СССР базируется на всесторонних исследованиях,

осуществляемых в научно-исследовательских институтах и в высших учебных заведениях.

Общеизвестны труды А. А. Байкова (1870—1946), разработавшего теорию твердения вяжущих веществ, а также осуществившего крупные исследования в области сульфатостойких и других цементов.

В. А. Киндом (1883—1938) проведены обширные исследования цементов, устойчивых против действия минерализованных вод, а также разработаны методы расчета минералогического состава клинкеров.

В. Н. Юнг (1882—1956) известен многочисленными трудами в области цемента и других вяжущих веществ. Он создал теорию клинкерообразования, а также разработал совместно с сотрудниками технологию ряда специальных цементов.

В. Ф. Журавлев впервые установил периодичность вяжущих свойств силикатов, алюминатов, ферритов и других соединений металлов II группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева в зависимости от их положения в четном и нечетном ряду.

П. П. Будниковым (1885—1968) создан ряд новых вяжущих веществ (цементы: шлаковый бесклинкерный, ангидритовый, ангидрито-глиноземистый, расширяющийся и др.). Общеизвестны его труды по гипсовым вяжущим веществам.

Н. А. Торопову (1908—1968) принадлежат труды, освещающие проблемы состава и структуры клинкера, а также твердения вяжущих веществ.

П. А. Ребиндер (1898 — 1974) развил теорию кристаллизационного структурообразования при твердении вяжущих веществ, предложил метод его регулирования с помощью поверхностно-активных веществ с целью оптимизации свойств цементного камня.

Ю. М. Бутт (1906—1975) внес большой вклад в установление влияния природы сырья, режимов обжига на свойства клинкеров, углубил представление о процессах твердения вяжущих в широком диапазоне температур.

В соответствии с «Основными направлениями развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы», утвержденными XXV съездом КПСС, предусматривается дальнейшее широкое развитие производства различных строительных материалов, в том числе и портландцемента, выпуск которого в 1980 г. должен быть доведен до 143—146 млн. т. XXV съезд КПСС придал особое значение проблемам повышения эффективности производства и качества продукции,

что непосредственное отношение имеет и к промышленности строительных материалов.

Производство вяжущих веществ связано с потреблением огромного количества сырьевых материалов. В частности, для выпуска только цемента, извести и гипса в 1980 г. потребуется исходного сырья не менее 250 млн. т. В связи с этим возникает проблема рачительного комплексного использования природных ресурсов с тем, чтобы до минимума свести ущерб, наносимый выработками окружающей среде, как того требуют «Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о недрах». Этому должны способствовать рекультивация земель на разработках сырья и всемерное использование разнообразных побочных материалов других отраслей производства.

Глава III

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ, ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИХ ПРОИЗВОДСТВА. ДОБАВКИ

Все строительные минеральные вяжущие вещества в зависимости от их основного свойства твердеть и длительно противостоять воздействию различных факторов окружающей среды делят на три основные группы: воздушные, гидравлические и кислотостойкие.

Воздушные вяжущие вещества характеризуются тем, что, будучи смешаны с водой, твердеют и длительно сохраняют прочность лишь в воздушной среде. При систематическом увлажнении бетоны, изделия и конструкции на воздушных вяжущих сравнительно быстро теряют прочность и разрушаются. К числу воздушных вяжущих веществ относятся гипсовые и магнезиальные вяжущие, а также воздушная известь.

Гидравлические вяжущие вещества отличаются тем, что после смешения с водой и предварительного твердения на воздухе способны в последующем твердеть как в воздушной, так и в водной среде. Гидравлические вяжущие применяют в производстве разнообразных изделий и конструкций, а также при возведении зданий и сооружений, предназначенных к эксплуатации в воздушной и водной среде. В эту группу входят многие вяжущие вещества, которые в свою очередь с некоторой условностью можно разделить на несколько подгрупп.

В первую подгруппу включают гидравлические вяжущие, не содержащие или содержащие не более 10 — 15% активных минеральных добавок. В эту подгруппу входят:

а) портландцемент без добавок, портландцемент с минеральными добавками, сульфатостойкий портландцемент без добавок и с добавками, белый портландцемент;

б) глиноземистый цемент;

в) романцемент;

г) гидравлическая известь.

Ко второй подгруппе относят смешанные гидравлические вяжущие, получаемые смешением чистых вяжущих друг с другом, а также отдельных вяжущих или их смесей с активными минеральными добавками, вводимыми в количестве более 10—15%. Основными представителями этой подгруппы являются:

а) на основе портландцемента — шлаковый портландцемент, пуццолановый портландцемент, цемент для строительных растворов и др.;

б) на основе воздушной и гидравлической извести — известково-пуццолановые цементы, известково-кварцевое вяжущее для бетонов автоклавного твердения, известково-белитовый (нефелиновый) цемент, известково-шлаковый цемент и др.;

в) на основе глиноземистого и портландского цементов, а также гипса — расширяющиеся и безусадочные цементы;

г) на основе гипса, портландцемента и активных минеральных добавок — гипсоцементнопуццолановые вяжущие и др.;

д) на основе доменных гранулированных шлаков и гипса — сульфатно-шлаковый цемент.

К третьей группе относится кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент, представляющий собой тонкомолотую смесь кварцевого песка и кремнефтористого натрия, затворяемую водным раствором силиката натрия или калия. Это вяжущее после начального твердения в воздушной среде может длительное время сопротивляться агрессивному воздействию неорганических и органических кислот, кроме фтористоводородной.

Строительными нормами и правилами (СНиП I-В.2-69) наряду с воздушными и гидравлическими вяжущими веществами в отдельную группу выделены вяжущие автоклавного твердения. Они наиболее эффективно твердеют при автоклавной (гидротермальной)

обработке при давлении насыщенного пара 0,8 — 1,5 МПа (изб.). К их числу в первую очередь относятся известково-кварцевое вяжущее, а также известково-шлаковое и тому подобные смеси, не способные к интенсивному твердению при 20—95 °С. Но, по существу, и эти вяжущие относятся к группе гидравлических.

Исходными материалами для производства вяжущих веществ являются различные горные породы и некоторые побочные продукты ряда отраслей промышленности (металлургической, энергетической, химической и др.). Так, для производства гипсовых вяжущих используются гипсовые породы, состоящие в основном из двуводного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Для этой же цели применяют и фосфогипс, являющийся отходом производства фосфорной кислоты.

Производство магнезиальных вяжущих базируется на использовании природных магнезитов $MgCO_3$ и доломитов $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Карбонатные горные породы в виде известняков, мела, доломитов, мергелей являются основой для получения воздушной и гидравлической извести, а также романцемента.

Сырьем для цемента являются известняки, мел, а также глинистые породы (те и другие с минимальными примесями карбоната магния, гипса и щелочных соединений). Для этой же цели используют такие кремнеземистые породы, как диатомит, трепел, опоку, вулканические туф и трас, кварцевый песок и др. Высокоглиноземистые породы (бокситы) применяют в производстве глиноземистого цемента (вместе с чистыми известняками).

В производстве вяжущих веществ целесообразно широко использовать такие побочные продукты других отраслей промышленности, как доменные и другие металлургические шлаки, шлаки и золы от пылевидного сжигания различных видов твердого топлива, шлаки электротермического способа производства фосфора, белитовый (нефелиновый) шлам и т. п. Все эти продукты по химическому составу зачастую близки к различным вяжущим веществам (в том числе и к портландцементу) и обладают значительным запасом химической и тепловой энергии, полученной во время их тепловой обработки в основном производстве. Это предопределяет высокую технико-экономическую эффективность использования таких «полупродуктов» в промышленности вяжущих веществ.

Как уже отмечалось, в вяжущие вещества, а также в растворные и бетонные смеси для регулирования, улучшения или придания им и бетонам специальных свойств во

многих случаях вводят различные добавки. Они влияют на химические и физико-химические процессы при твердении вяжущих и бетонов, зачастую изменяя (модифицируя) микроструктуру затвердевшего камня в желаемом направлении. Такие добавки называют также модификаторами.

В соответствии с классификацией добавок по основному эффекту действия, одобренной координационным советом Научно-исследовательского института бетона и железобетона Госстроя СССР, все добавки делятся на шесть классов. Эта классификация добавок разработана преимущественно применительно к портландцементу, его разновидностям и бетонам на их основе. Но она имеет определенное значение и для других вяжущих.

В первый класс включены добавки-регуляторы реологических свойств растворных и бетонных смесей. В свою очередь, они делятся на следующие группы:

1.1. Пластифицирующие, среди которых большое применение нашли сульфитно-спиртовая барда (ССБ), сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) и водорастворимый полимер (ВРП). Их вводят в количестве примерно 0,15—0,3% массы вяжущего.

1.2. Противосегрегационные (водоудерживающие), к которым, в частности, относятся многие активные минеральные добавки (трепел, диатомит или опока, кислые золы и т. п.), глины, а также воздухововлекающие (микропенообразующие) вещества (СНВ — абиетат натрия, являющийся продуктом омыления абиетиновой кислоты, СПД — синтетическая пластифицирующая добавка, ЦНИПС-1). Их вводят в бетонные смеси в количестве 0,01—0,05% массы вяжущего.

1.3. Разжижающие (без водоотделения), к которым относятся пластифицирующие воздухововлекающие вещества (мылонафт, асидол, асидол-мылонафт, окисленный петролатум), гидрофобизирующие кремнийорганические олигомеры в виде жидкостей (ГКЖ-10 и ГКЖ-11, нейтрализованный черный контакт — НЧК и др.). Эти вещества вводят обычно в количестве 0,01—0,2% массы вяжущего.

Во второй класс включены добавки-регуляторы процессов схватывания и твердения преимущественно портландцемента и его разновидностей. Эти добавки делятся на следующие группы:

2.1. Замедлители схватывания (гипс, ССБ, СДБ, мылонафт в повышенных дозировках и др.). Гипс является ускорителем схватывания гипсовых вяжущих.

2.2. Замедлители твердения (ССБ и СДБ).

2.3. Ускорители схватывания (NaF, $CaCl_2$, K_2SO_4 и др.).

2.4. Ускорители твердения ($NaCl$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, $Ca(NO_3)_2$, нитрит-нитрат кальция — ННК, нитрит-нитрат-хлорид кальция —ННХК, Na_2SO_4).

2.5. Противоморозные добавки ($NaCl$, $CaCl_2$, $NaNO_2$, K_2CO_3, ННХК).

2.6. Активизаторы твердения некоторых безклинкерных вяжущих ($NaOH$, Na_2CO_3, K_2CO_3, жидкое стекло).

Третий класс добавок включает следующие группы регуляторов структуры твердеющих вяжущих:

3.1. Пластифицирующие воздухововлекающие вещества, которые перечислены в п. 1.3 как регуляторы реологических свойств.

3.2. Воздухововлекающие (микропенообразующие) вещества, одновременно также влияющие на реологические свойства (см. п. 1.2).

3.3. Микрогазообразующие вещества в виде гидрофобизирующих кремнийорганических веществ ГКЖ-94 и ГКЖ-94М, при введении которых в твердеющем вяжущем образуются микропоры вследствие выделения газов.

3.4. Пенообразующие добавки в виде клее-канифольных, смолосапониновых и тому подобных веществ, применяемых, в частности, в производстве пенобетонов.

3.5. Газообразующие алюминиевые порошки (ПАК-3 и ПАК-4), используемые в производстве газобетонов.

3.6. Гидрофобизирующие добавки, к которым относятся уже указанные в п. 3.1 и 3.3. ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94, а также те же вещества в виде порошков ГКП-10 и ГКП-11.

3.7. Уплотняющие добавки (алюминат натрия, $FeCl_3$, водорастворимые смолы ТЭГ и ДЭГ, мочевиноформальдегидная смола МФ-17 и др.).

3. 8. Расширяющие добавки (гипс, $Al_2(SO_4)_3$ и др.).

Четвертый класс добавок — ингибиторов коррозии стальной арматуры включает группы:

4.1. Ингибирующие сталь добавки, предотвращающие ее ржавление ($NaNO_2$, нитрит-нитрат кальция).

4.2. Повышающие щелочность бетона добавки [$Ca(OH)_2$].

Пятый класс добавок — тонкомолотых порошков (микронаполнителей) включает группы:

5.1. Активные минеральные добавки (диатомиты, трепелы, опоки, вулканические породы, активные золы, шлаки и т. п.).

5.2. Микронаполнители-разбавители (известняк, изверженные горные породы, малоактивные золы и шлаки).

5.3. Добавки, повышающие кислотостойкость (андезит, базальт, диабаз, кварц и др.).

5.4. Добавки, повышающие щелочестойкость (известняк, доломит).

5.5. Добавки, повышающие жаростойкость (хромит, магнезит, шамот, огнеупорные материалы и т. п.).

Шестой класс добавок включает материалы, придающие вяжущим и бетонам специальные свойства. Этот класс делится на группы:

6.1. Бактерицидные вещества (оловоорганические соединения).

6. 2. Противорадиационные вещества (соединения тяжелых металлов).

В дальнейшем при описании свойств цементов и других вяжущих дается более подробное изложение условий применения главных из перечисленных добавок.

Как видно из классификации, многие добавки характеризуются полифункциональным действием на вяжущие вещества, бетонные смеси и бетоны. Например, ССБ и СДБ оказывают не только пластифицирующее влияние на бетонные смеси, но одновременно замедляют их твердение. Последнее явление преодолевается вводом в смеси одновременно добавок — ускорителей твердения. Такие добавки, как ГКЖ-10 и ГКЖ-11, являются не только регуляторами реологических свойств, но и оказывают сильное воздействие на структуру цементного камня (см. пп 1.3 и 3.1). В связи с этим многие вещества используют совместно для достижения оптимального эффекта в регулировании различных свойств бетонных смесей и бетонов.

Введение каждой из добавок в бетонные смеси отдельно усложняет технологию, особенно, если число добавок более двух. В этом случае применяют комплексные добавки. Наиболее целесообразно применение добавок, изготовленных на соответствующих предприятиях в виде сухих смесей. В Научно-исследовательском институте бетона и железобетона В. М. Москвиным, Ф. М. Ивановым, В. Г. Батраковым и др. разработаны комплексные порошкообразные водорастворимые добавки, пластифицирующие бетонные смеси, повышающие морозостойкость и конечную прочность бетона, ускоряющие его твердение. Применение этих добавок в оптимальном количестве способствует значительной экономии цемента и повышению прочности и долговечности бетонов. Их содержание зависит от многих факторов и должно устанавливаться экспериментально.

Часть вторая
ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава IV
ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

1. ВИДЫ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ И СЫРЬЕ ДЛЯ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Гипсовыми вяжущими веществами называют материалы, состоящие из полуводного гипса или ангидрита и получаемые обычно тепловой обработкой исходного сырья и его помолом.

Гипсовые воздушные вяжущие вещества в зависимости от температуры тепловой обработки разделяют на две группы: низкообжиговые (собственно гипсовые) и высокообжиговые (ангидритовые). Первые получают тепловой обработкой при низких температурах (110—180° С); они состоят главным образом из полуводного гипса $CaSO_4 \cdot 0,5\ H_2O$ и характеризуются быстрым твердением. Вторые обжигают при высоких температурах (600—900° С); в них преимущественно входит безводный гипс (ангидрит $CaSO_4$), отличаются они медленным твердением.

К низкообжиговым гипсовым вяжущим веществам относятся:

а) строительный гипс;
б) формовочный гипс;
в) высокопрочный (технический) гипс;
г) гипсовые вяжущие из гипсосодержащих материалов.

Высокообжиговыми являются:

а) ангидритовое вяжущее (ангидритовый цемент);
б) высокообжиговый гипс (эстрих-гипс).

Иногда ангидритовое вяжущее получают только помолом природного ангидрита с активизаторами твердения (без обжига).

Таблица 2. **Химический состав гипсового камня и ангидрита некоторых месторождений**

Месторождение	Содержание, %: CaO	SO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O кристаллизационная	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Звозское (Архангельская обл.)	31,72—36,7	35,84—45,93	0,04—1,68	0,02—0,42	0,01—0,04	0,28—4,26	16,38—20,22	83—98
Кунгурское (Пермская обл.)	32,6—40,9	40,1—46,5	0,28—2,75	0,24—0,45		0,21—0,73	18,52—19,2	86—99
Новомосковское (Тульская обл.)	30,84—32,69	38—44,79	0,84—5,78	0,21—1,48	0,16—0,45	0,47—2,39	17,7—19,8	82—96
Камскоустьинское (Татарская АССР)	31,84—32,85	44—46,92	0,04—0,34	0,1—0,18		0,04—0,42	20,76—20,9	97—100
Красноглинское (Куйбышевская обл.)	31,7—33	40,16—46,75	0,2—1,96	0,2—1		0,2—1,4	18,67—20	94,7—97,4
Артемовское (УССР)	32,5—32,8	46,1—46,4	0,36—0,58	—	0,18—0,36	0,21—0,53	18,83—19,22	Выше 83
Охлебининское (Башкирская АССР)	39—40,8	55—58	0,1—0,48	0,03	3,6	0,1—2,7	2,1—5,46	—

Для производства гипсовых вяжущих веществ в качестве основного сырья применяют природные двуводный гипс, ангидрит, глиногипс, а также некоторые отходы промышленности, состоящие в основном из двуводного или безводного (а иногда и полуводного) сернокислого кальция, или их смеси (фосфогипс, борогипс и др.).

Природный двуводный гипс — горная порода осадочного происхождения, сложенная в основном из крупных или мелких кристаллов двуводного сернокислого кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Плотные образования гипса называют гипсовым камнем. По внешнему виду и строению горной породы различают кристаллический прозрачный гипс, гипсовый шпат, тонковолокнистый гипс с шелковистым отливом (селенит) и зернистый гипс. Наиболее чистую разновидность зернистого гипса, напоминающую по внешнему виду мрамор, называют алебастром.

Гипсовые породы содержат обычно некоторое количество примесей глины, песка, известняка, битуминозных веществ и др. Химический состав гипса некоторых месторождений СССР приведен в табл. 2.

Чистый гипс — белого цвета, примеси придают ему различные оттенки: окислы железа окрашивают его в желтовато-бурые цвета, органические примеси — в серые и т. д. Небольшое количество примесей, равномерно распределенных в гипсе, заметно не ухудшает качество вяжущих. Вредное влияние оказывают крупные включения.

По стандарту (ГОСТ 4013—74) гипсовый камень для производства вяжущих веществ должен содержать не менее 95% двуводного гипса в сырье 1 го-сорта, не менее 90% в сырье 2-го сорта и не менее 80 и 70% в сырье 3-го и 4-го сортов. В гипсовых породах лучших месторождений обычно содержится до 2—5% примесей, но часто их количество достигает 10—15% и более.

Плотность гипсового камня зависит от количества и вида примесей и составляет 2,2—2,4 г/см³.

Объемная масса гипсовой щебенки составляет 1200—1400 кг/м³, влажность колеблется в значительных пределах (3—5% и более). Содержание воды в различных партиях гипсового камня неодинаково и зависит от его физических свойств, относительной влажности воздуха, времени года и условий хранения.

По запасам природного двуводного гипса СССР занимает одно из первых мест в мире. Крупные его месторождения есть в центре европейской части страны (Тульская и Горь-

ковская области), на севере (Архангельская область), в районах средней и нижней Волги, на Северном Кавказе (Краснодарский край), на Урале (Башкирская АССР, Пермская и Оренбургская области), в Восточной Сибири (Иркутская область, Красноярский край), в Украинской ССР (Донецкая, Хмельницкая и Львовская области), в Узбекской и Туркменской ССР и др.

Природный ангидрит — горная порода осадочного происхождения, состоящая преимущественно из безводного сернокислого кальция $CaSO_4$. Залежи ангидрита обычно подстилают слой двуводного гипса. Под действием грунтовых вод ангидрит медленно гидратируется и переходит в двуводный гипс. Поэтому в природе ангидрит редко состоит из одного безводного сернокислого кальция и обычно содержит до 5—10% и более двуводного гипса.

Ангидрит — порода более плотная и прочная, чем двуводный гипс. Его плотность достигает 2,9—3,1 г/см³. Чистый ангидрит — белого цвета, но в зависимости от примесей он, как и гипс, имеет различные оттенки. В природе ангидрит встречается более редко, чем двуводный гипс. В СССР месторождения ангидрита имеются в Башкирии, в среднеазиатских республиках и на Украине. Кроме того, как указывалось, ангидрит нередко сопровождает залежи двуводного гипса.

Глиногипс (местные названия гажа, ганч и др.) обычно представляет собой землистую породу, состоящую из гипса с песчано-глиинистыми и известково-глинистыми примесями. Химико-минералогический состав его (по данным К. С. Кутателадзе и др.) весьма иеоднороден и часто заметно колеблется даже в пределах одного месторождения. Содержаиие двуводного сернокислого кальция в глиногипсе меняется от 30 до 60%. По своим свойствам вяжущие вещества из глиногипса значительно уступают материалам, приготовленным из относительно чистого природного двуводного гипса. Поэтому их применяют для получения гипсовых вяжущих только вблизи места добычи, если нет более качественного сырья. Месторождения глиногипса встречаются на Кавказе, в Казахстане, Туркменской ССР, Волгоградской и других областях.

Отходы химической промышленности — фосфогипс, борогипс и другие сульфатные отходы — могут служить дополнительным источником дешевого сырья для производства гипсовых вяжущих веществ.

Фосфогипс получается в значительных количествах при переработке природных фосфатов в фосфорную кислоту, суперфосфаты и другие продукты; борогипс — при производстве борной кислоты и буры. Фосфо- и борогипсы состоят в основном из двуводного, частично обезвоженного двугидрата или полугидрата, содержание которых колеблется от 80 до 98%. В них также могут присутствовать кремнезем и другие вещества из исходной горной породы. В процессе химического производства фосфо- и борогипсы выделяются в осадок в тонкодисперсном состоянии в виде порошков с высокой влажностью. Поэтому при использовании их для получения вяжущих веществ отпадает необходимость в тонком измельчении, что упрощает технологию. Однако неоднородность этих отходов, а также повышенные затраты топлива, связанные с удалением из них большого количества воды, ограничивают пока широкое применение этого сырья для производства гипсовых вяжущих.

2. МОДИФИКАЦИИ ВОДНОГО И БЕЗВОДНОГО СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Кроме двуводного гипса и ангидрита существует еще несколько модификаций водного и безводного сульфата кальция, которые получают, обезвоживая двугидрат при различных температурах. Для практических целей особое значение имеет знание условий получения модификаций полуводного сульфата кальция.

Изучением модификаций гипса, условий их стабильного существования, взаимных переходов, а также теорией твердения гипсовых вяжущих занимались Ле Шателье, Вант Гофф, А. А. Байков, Д. С. Белянкин, П. П. Будников, П. А. Ребиндер, Келли, Суттард и Андерсон и др.

Д. С. Белянкин и Л. Г. Берг на основании своих исследований, а также данных Келли, Суттарда и Андерсона пришли к выводу о существовании следующих модификаций водного и безводного сульфата кальция:

1) двуводный сульфат кальция (гипс) $CaSO_4 2 \cdot H_2O$;
2) α-полуводный сульфат кальция (α-полугидрат) $\alpha\text{-}CaSO_4 \cdot 0,5\ H_2O$;
3) β-полуводный сульфат кальция (β-полугидрат) $\beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0,5\ H_2O$;
4) α-обезвоженный полугидрат $\alpha\text{-}CaSO_4$;
5) β-обезвоженный полугидрат $\beta\text{-}CaSO_4$;
6) α-растворимый ангидрит $\alpha\text{-}CaSO_4$;
7) β-растворимый ангидрит $\beta\text{-}CaSO_4$;
8) нерастворимый ангидрит (обычно называемый ангидритом) $CaSO_4$.

Кристаллы двуводного гипса — природного или полученного искусственным путем — призмы моноклинической системы, обладающие весьма совершенной спайностью. Показатели светопреломления: $N_g = 1,5305$; $N_p = 1,5207$. Твердость по десятибалльной шкале равна 2.

Химически чистый двуводный гипс содержит CaO 32,56%, SO_3 46,51%, H_2O 20,93%. Плотность его колеблется от 2,2 до 2,4 г/см³.

В воде при разных температурах растворяются следующие количества гипса (в пересчете на $CaSO_4$): при 0° С — 0,17; 18° С — 0,2; 40° С — 0,21; 100 °С — 0,17%.

Удельная теплоемкость при 22° С равна 1,07 кДж/кг·°С.

Реакции дегидратации гипса с образованием различных модификаций (при условной температуре 25° С) протекают с поглощением тепла:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O\,(\alpha) + 1{,}5\,2H_2O\ (\text{вода}) - 17{,}2 \text{ или (пар) } 83{,}37 \text{ кДж/моль};$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O\,(\beta) + 1{,}5\,H_2O\ (\text{вода}) - 19{,}4 \text{ или (пар) } 85{,}47 \text{ кДж/моль};$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4\ (\text{нерастворимый ангидрит}) + 2H_2O\ (\text{вода}) - 16{,}9 \text{ или (пар) } 105 \text{ кДж/моль}.$$

Элементарная ячейка гипса состоит из четырех или восьми молекул. Ионы кальция и группы SO_4^{2-} расположены слоями и разделены прослойками из молекул воды, занимающими определенное положение в кристаллической решетке гипса. Поэтому удаление даже части воды приводит к нарушению кристаллической решетки. С другой стороны, размещение молекул воды между слоями ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} обусловливает их способность сравнительно легко полностью или частично выделяться из кристаллов гипса.

В ряде случаев нагревание до 75—80 ° С достаточно для медленного обезвоживания гипса, которое протекает наиболее интенсивно при температурах, когда давление водяных паров, выделяющихся из нагреваемого гипса, значительно превышает атмосферное. Вместе с тем по ряду опытов переход двугидрата в полугидрат отмечается даже при комнатной температуре и относительной влажности воздуха ниже 20%. При влажности же около 5% и меньше начинается медленное обезвоживание и полугидрата.

Образование α- и β-модификаций полуводного гипса зависит от условий тепловой обработки.

По данным Д. С. Белянкина и Л. Г. Берга и др., α-полугидрат образуется при обработке гипса при температуре выше 97—100°С в среде насыщенного пара и в воде или в растворах некоторых солей, т. е. в условиях, при которых вода из гипса выделяется в жидком состоянии. В технике для этой цели применяют тепловую обработку при температурах 107—125° С и более.

β-модификация полуводного гипса получается при обычном нагревании гипса до 100—160° С в открытых аппаратах, сообщающихся с атмосферой, при удалении из него воды в

виде перегретого пара. Плотность α- и β-полугидратов равна соответственно 2,72—2,75 и 2,62—2,66 г/см³.

Теоретически в полуводных модификациях сульфата кальция содержится 6,2% гидратной воды. Но в кристаллах α-модификации часто остается небольшое количество (0,1—0,2%) воды (сверх установленного теоретически) в виде твердого раствора. Удаляют ее высушиванием при 50—60° С. Удельная теплоемкость α- и β-полугидратов соответственно 0,8 и 0,84 кДж/(кг·°С); α-полугидрат кристаллизуется в виде хорошо образованных крупных прозрачных игл или призм. Показатели его светопреломления: N_g = 1,583 и N_p = 1,559. β-полугидрат состоит из мельчайших агрегатов плохо выраженных кристалликов, величина и форма которых зависят от условий тепловой обработки, макро- и микроструктуры исходного сырья, наличия примесей и т. п. Показатели его светопреломления: N_g = 1,556 и N_p = 1,550. По многим данным и, в частности, Флерке, α- и β-полугидраты не различаются по строению кристаллической решетки. Различие же в скорости их гидратации и теплоте растворения объясняется неодинаковой степенью дисперсности кристаллов этих двух модификаций полугидрата.

В процессе затворения α-полугидрата водой благодаря пониженной дисперсности его кристаллов требуемую подвижность теста можно получить при меньшем расходе воды, чем при затворении β-полугидрата, отличающегося тонкокристаллической структурой и повышенной скоростью гидратации. В результате затвердевший гипс из α-полугидрата приобретает повышенную плотность и прочность по сравнению с β-полугидратом. Прочность же затвердевшего гипса, полученного из α- или β-полугидрата при одинаковом водогипсовом отношении, примерно одинакова. α-полугидрат схватывается несколько медленнее β-полугидрата.

Образование α-полугидрата, а также нерастворимого ангидрита из $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в водной среде объясняется разной растворимостью этих модификаций сульфата кальция при различных температурах. Как видно из рис. 1, полуводный гипс (кривая *QF*) при температурах ниже 97° С более растворим по сравнению с двуводным гипсом (кривая *AB*) и ангидритом. Поэтому в данной области температур его раствор является метастабильным и из него $CaSO_4$ выделяется в виде двугидрата. При температурах выше 97° С $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ растворим в воде менее, чем $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, что предопределяет стабильность раствора без его перехода в последний.

В области температур от 42° С и выше наименее растворимым является ангидрит (кривая *CD*), что обусловливает стабильность его водного раствора и возможность перехода в эту модификацию и двуводного и полуводного гипса. Но такой процесс в отсутствие кристаллических затравок практически почти не наблюдается.

β-полугидрат при 170—180° С, а α-полугидрат при 200 — 210° С теряют остальную кристаллизационную воду и переходят соответственно в β- и α-обезвоженные полугид-

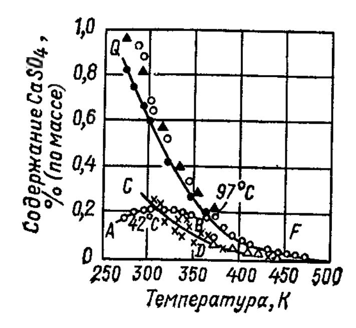


Рис. 1. Зависимость от температуры растворимости в воде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (кривая AB), $CaSO_4$ — нерастворимый ангидрит (кривая CD), $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (кривая QF)

раты. При этом в отличие от обезвоживания двуводного гипса до полугидрата, сопровождающегося полной перестройкой кристаллической решетки, дегидратация α- и β-полугидратов не вызывает видимых изменений структуры.

Кристаллические решетки α- и β-полугидратов и α- и β-обезвоженных полугидратов соответственно очень сходны между собой. Поэтому продукты обезвоживания полугидратов названы обезвоженными полугидратами. Они нестойки и быстро гидратируются на воздухе до обычных полугидратов. Некоторыми учеными их существование оспаривается.

При дальнейшем нагревании α-обезвоженного полугидрата до 220° С и выше и β-обезвоженного полугидрата до 320—360° С их кристаллические решетки перестраиваются и они переходят соответственно в α-растворимый и β-растворимый ангидриты.

Растворимые ангидриты отличаются от полугидратов более высокой водопотребностью, быстрым схватыванием и пониженной прочностью. Поэтому при получении строительного гипса следует избегать нагревания гипса до температур, при которых возможно их образование. В зарубежной литературе они обозначаются соответственно α-AIII и β-AIII.

Некоторые исследователи отрицают существование отдельных модификаций α- и β-растворимых ангидритов. В частности, Флёрке полагает, что имеется лишь одна модификация растворимого ангидрита, которую он обозначает как γ-ангидрит. При нагревании в интервале температур 400—800° С и более описанные водные и безводные модификации сульфата кальция при полной перестройке кристаллической решетки переходят в нерастворимый ангидрит, который часто называют ангидритом II (AII), а иногда β-ангидритом. При переходе α-растворимого ангидрита в нерастворимый (AII) выделяется тепло в количестве 65,3 Дж/г ангидрита. Переход β-растворимого ангидрита в нерастворимый сопровождается выделением 97,3 Дж/г ангидрита.

Как уже отмечалось, нерастворимый ангидрит можно получить нагреванием двугидрата в водной среде при 42° С и выше, но лишь при внесении в раствор кристаллов ангидрита. Он кристаллизуется в ромбической системе. Показатели его светопреломления: $N_g = 1{,}614$; $N_p = 1{,}57$.

Нерастворимый ангидрит трудно растворяется в воде, в смеси с водой медленно и практически не схватывается и не твердеет. Его плотность 2,9—3,1 г/см³, а твердость 2,9—3,5. Растворимость при 20° С — 2,05 г/л.

При нагревании гипса до 800—1000° С сернокислый кальций частично разлагается на окись кальция, сернистый газ и кислород. Получаемый при этом продукт обжига состоит из нерастворимого ангидрита и небольшого количества окиси кальция (2—3%), под каталитическим воздействием которой он приобретает свойство схватываться и твердеть. Этот продукт называется высокообжиговым гипсом (прежнее название эстрих-гипс). По мере дальнейшего повышения температуры и времени обжига содержание свободной CaO возрастает. Нагревание нерастворимого ангидрита (AII или β-ангидрита) до 1180° С, а по другим данным до 1205° С вызывает его переход в ангидрит I (α-ангидрит), сопровождаемый выделением тепла. При температуре же около 1495° С ангидрит плавится и быстро разлагается по реакции

$$2CaSO_4 \rightarrow 2CaO + 2SO_2 + O_2.$$

При тепловой обработке гипсовых пород различных месторождений в заводских условиях можно получить продукты, значительно различающиеся по содержанию отдельных модификаций. Это обусловливается неоднородностью исходного сырья, условиями тепловой обработки и, в част-

ности, скоростью и длительностью нагревания, а также близостью и даже совпадением многих свойств α- и β-модификаций полугидратов, обезвоженных полугидратов и растворимых ангидритов. Характерно, например, что α- и β-модификации сульфата кальция в ряде случаев могут быть получены одновременно при тепловой обработке двуводного гипса в одном и том же аппарате и даже в одном куске материала.

Улучшению качества полуводного гипса способствует некоторое увеличение продолжительности тепловой обработки, так как создаются более благоприятные условия для дегидратации гипса и получения продукта с пониженной водопотребностью.

Интенсивное выделение воды из двуводного гипса в виде пара приводит к образованию частичек полугидрата с рыхлой губчатой структурой, характеризующейся большой внутренней поверхностью. Это обусловливает повышенную реакционную способность материала. Такая структура характерна для β-полугидрата, отличающегося повышенной водопотребностью при затворении водой в тесто нормальной густоты. Наоборот, при дегидратации двуводного гипса в среде насыщенного пара (особенно под давлением выше атмосферного), а также при его тепловой обработке в водных растворах солей при температурах около 110° С и выше полуводный гипс получается в виде крупных, хорошо оформленных плотных кристаллов α-модификации, характеризующихся пониженной водопотребностью.

Таким образом, регулируя процессы тепловой обработки, можно получать вяжущие с заданными свойствами.

3. СТРОИТЕЛЬНЫЙ ГИПС

а. Общие сведения

Строительным гипсом называется вяжущее вещество, состоящее из β-полуводного гипса и получаемое обжигом природного гипса с последующим или предшествующим этой обработке измельчением в тонкий порошок.

Обжигают строительный гипс в тепловых установках, в которых кристаллизационная вода, в основном в виде пара, выделяется из двуводного гипса, что сопровождается образованием преимущественно β-полугидрата.

Двугидрат переходит в полугидрат по схеме: $CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O + 1{,}5\ H_2O$ (с поглощением тепла). Для получения 1 кг β-полуводного гипса из двугидрата теоретически необходимо затратить 580 кДж тепла.

Двуводный гипс при переходе в полуводный теоретически теряет воду в количестве 15,76% своей массы. Следовательно, теоретический коэффициент выхода полуводного гипса равен: $1 - \frac{15,76}{100} \approx 0{,}842$, а соответствующий коэффициент расхода двугидрата на единицу массы полугидрата составляет: $1 : 0{,}842 = 1{,}188$.

В действительности при получении полуводного гипса и других гипсовых вяжущих из гипсового сырья, содержащего гигроскопическую влагу и часто характеризующегося пониженным по сравнению с теоретическим содержанием гидратной (кристаллизационной) воды и наличием некоторых количеств примесей, практически коэффициент выхода продукта $B_{пр}$ будет отличаться от теоретического.

Зная содержание в сырье гигроскопической влаги *а* (в % массы высушенного материала), гидратной влаги *б* (в % массы сухого исходного материала) и гидратной влаги *в* (в % массы обожженного материала), можно определить практический коэффициент выхода последнего по формуле

$$B_{пр} = \frac{(1-0{,}01б)}{(1+0{,}01а)\,(1-0{,}01в)}.$$

При этом практический коэффициент расхода сырья на единицу массы продукта будет: $P_{сыр} = \frac{1}{B_{пр}}$.

Содержание гигроскопической влаги в сырье определяется высушиванием его при 50—55° С, а содержание гидратной воды в сырье и получаемом продукте — прокаливанием их в виде порошка в течение 1 ч при 400° С. Содержание гидратной воды *b*, %, при этом рассчитывают по формуле

$$b = \frac{(A - A_1)\,100}{A},$$

где *А* — масса порошка до прокаливания, г; A_1 — масса прокаленного материала, г.

б. Производство строительного гипса

Заводы строительного гипса размещают как вблизи месторождений гипсового сырья, так и на значительных расстояниях от них, что в каждом отдельном случае определяют на основе технико-экономических данных с учетом местных условий.

Производство строительного гипса из плотной гипсовой породы состоит из трех главных операций: дробления гипсового камня, помола и обжига материала.

Основные способы производства строительного гипса, применяемые в настоящее время, можно разделить на следующие три группы, характеризующиеся:

1) предварительной сушкой и измельчением сырья в порошок с последующей дегидратацией гипса (обжиг гипса в гипсоварочных котлах);

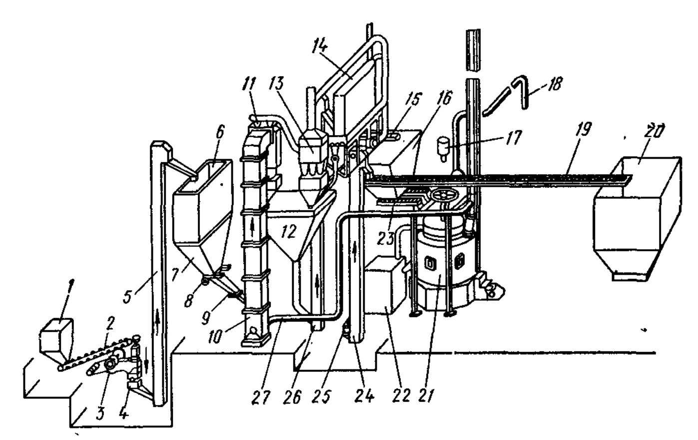


Рис. 2. Схема производства строительного гипса с применением варочных котлов

1 — приемный бункер гипсового камня; *2* — пластинчатый питатель; *3* — щековая дробилка; *4* — молотковая дробилка; *5* — элеватор; *6* — бункер дробленого гипса; *7* — вибратор для предупреждения зависания материала в буикере; *8* — реечный затвор; *9* — тарельчатый питатель; *10* — шахтная мельница; *11* — спаренный циклон; *12* — бункер для высушенного гипса из пылеосадительных устройств; *13* — батарейный циклон; *14* — электрофильтр; *15* — винтовой конвейер; *16* — бункер над гипсоварочиым котлом; *17* — бак для солевой добавки; *18* — трубопровод для отвода пара нз котла через воздухоочнстительиые устройства (иа схеме не показаны) в атмосферу; *19, 25* — внитовые конвейеры; *20* — бункер готового гипса; *21* — гнпсоварочиый котел; *22* — бункер выдерживания; *23* — винтовой пнтатель; *24, 26* — элеваторы; *27* — трубопровод для подачи горячнх газов от котла в мельницу

2) совмещением операций сушки, помола и обжига двуводного гипса;

3) обжигом гипса в виде кусков различных размеров в шахтных, вращающихся, камерных и других печах; полугидрат в порошок измельчают после обжига.

Строительный гипс с применением гипсоварочных котлов получают по следующей технологической схеме (рис. 2). Гипсовый камень доставляют обычно из рудников и карьеров в кусках и глыбах размером до 300—500 мм (реже в виде щебня фракций

10—50 см), что вызывает необходимость его дробления. Осуществляется дробление в две или в одну стадию в щековых и молотковых дробилках. Первые обычно применяют при двухстадийном дроблении для первичного измельчения гипсового камня до кусков размером 30—50 мм; молотковые дробилки используют, как правило, для вторичного дробления кусков в мелкий щебень размером до 10—15 мм. Более экономично дробление гипсового камня в одну стадию в крупных молотковых дробилках до кусков 0—25 мм.

Тонкое измельчение гипсового щебня осуществляют в шахтных, ролико-маятниковых и других мельницах. При выборе мельниц для измельчения двуводного гипса следует учитывать необходимость получения порошка, частицы которого имели бы кубическую форму, а не лещадную. Этого в значительной степени удается достичь в дробилках и мельницах, измельчающих материал ударным воздействием. При кубической форме обеспечивается наиболее быстрое и равномерное удаление гидратной воды из кристаллов гипса.

Помол влажного двуводного гипса затруднителен, поэтому на современных заводах эту операцию совмещают обычно с сушкой гипса. На рис. 3 приведена схема шахтной мельницы, применяемой для сушки и одновременного измельчения гипса. Она состоит из камеры измельчения *6*, вала *4*, ротора с билами *5* и шахты *3* высотой 12—15 м. Била шарнирно соединяются с билодержателями, которые в свою очередь шарнирно крепятся к диску ротора. Гипсовый камень в виде щебня размером до 3—4 см подается тарельчатым питателем через течку в верхнюю часть камеры измельчения на быстро вращающиеся била. Для повышения износоустойчивости била наплавляют твердыми сплавами слоем толщиной 5—8 мм.

Для подсушки гипса из топок варочных котлов через патрубки *2* и боковые каналы *1* в мельницу подают горячие газы с температурой 300—400° С. В этой мельнице из гипса удаляется и некоторая часть кристаллизационной воды.

Поток газов увлекает измельченный и подсушенный материал из камеры измельчения в верх шахты. Отсюда тонкие частицы вместе с газами поступают в пылеосадительные устройства, а грубые выпадают из потока и возвращаются в мельницу. Обычно в 1 м^3 газов содержится около 1 кг гипсовой пыли. Изменяя скорость потока газов в шахте с помощью вентилятора высокого давления, уста-

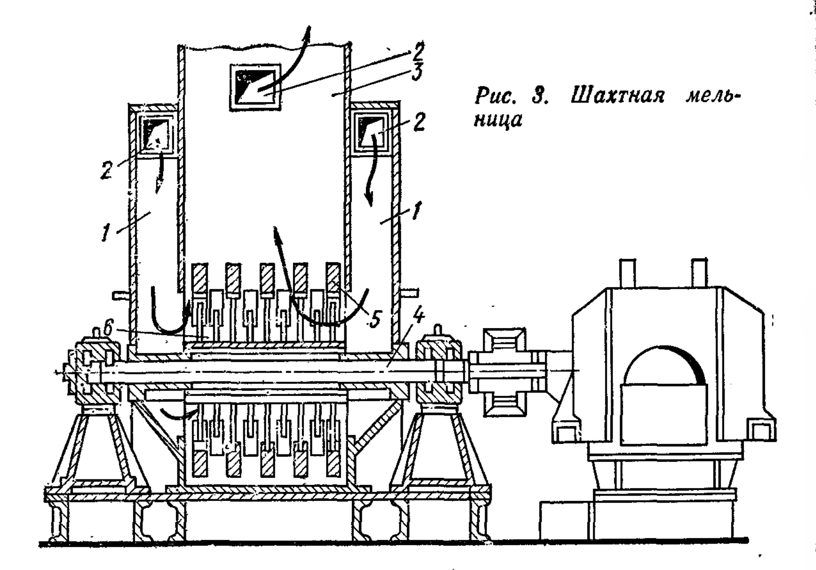


Рис. 3. Шахтная мельница

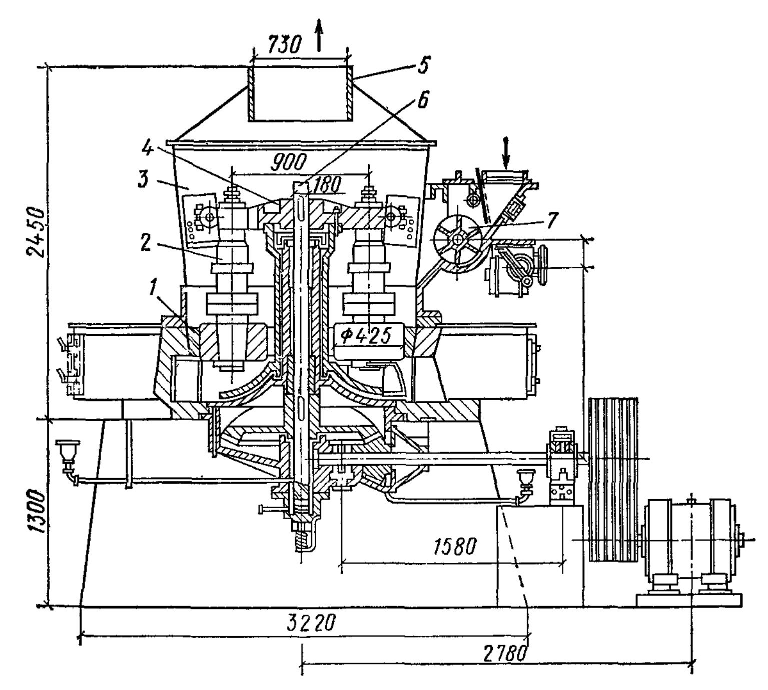


Рис. 4. Ролико-маятниковая мельница

навливаемого обычно за циклонами, можно регулировать тонкость помола гипса. Чем больше скорость потока, тем грубее помол, и наоборот. Смесь дымовых газов с воздухом проходит через шахту и пылеосадительные устройства под действием разрежения, создаваемого вентилятором, и частично в результате вращения ротора самой мельницы. В зависимости от желаемой тонкости помола гипса скорость движения газов в шахте поддерживается в пределах 3,5—6 м/с.

Производительность шахтных мельниц от 3—5 до 12—25 т/ч. Расход электроэнергии при измельчении в них двуводного гипса до остатка около 10% на сите № 02 достигает 8—10 кВт·ч/т без учета расхода энергии на приведение в движение вентиляторов и питателей.

Ролико-маятниковая мельница (рис. 4) имеет помольную камеру *3*, вертикальный вал *6*, вращающийся в специальных подшипниках, и жестко насаженную на него крестовину *4*. К крестовине шарнирно подвешены четыре маятника *2* с вращающимися на их концах роликами *1*. Вертикальный вал приводится во вращение конической зубчатой передачей от горизонтального приводного вала. В камеру мельницы подают газы с температурой 300—400° С. Под действием центробежной силы, развивающейся при вращении маятника, ролики прижимаются к сменному неподвижному кольцу, и, катясь по нему, измельчают гипсовый щебень, подаваемый в мельницу барабанным питателем *7*. Горячие газы подсушивают размалываемый материал и в виде взвеси через трубу *5* выносят его из мельницы в проходной сепаратор. Здесь крупные частицы гипса выделяются из газового потока и под действием собственной массы падают вниз в чашу, где подвергаются дополнительному измельчению. Более мелкие частицы вместе с газами поступают в пылеосадительные устройства.

Производительность ролико-маятниковых мельниц, применяемых в гипсовой промышленности, достигает 10 т/ч. В них загружается материал в виде щебня размером до 10—20 мм.

После выхода из мельниц газопылевую смесь направляют в систему пылеочистительных устройств, в которых из газового потока осаждается гипсовый порошок. От эффективности работы пылеосадительных устройств в значительной мере зависят санитарные условия на заводе и на прилегающей к нему территории, а также производственные потери. Поэтому на современных гипсовых заводах устанавливают многоступенчатые системы очистки.

На первой ступени улавливаются крупные частицы, на второй осаждаются тонкие фракции и, наконец, на последней ступени газы очищаются от мельчайших частиц. На первой ступени применяют циклоны и иногда пылеосадительные камеры, на второй — циклоны и батарейные циклоны и для окончательной очистки — электрофильтры.

Пылеосадительная камера представляет собой металлическую или железобетонную емкость прямоугольного сечения, к нижней части которой примыкают бункера для улавливаемой пыли. Принцип работы этого пылеосадительного устройства заключается в резком уменьшении скорости газового потока, содержащего пыль, в камере, сечение которой в несколько раз больше сечения газоподводящего трубопровода. Это сопровождается выделением из газового потока частиц материала.

Циклоны — более эффективное пылеосадительное устройство. Они имеют верхнюю цилиндрическую и нижнюю коническую части. Запыленные газы подводятся по касательной в верхней части циклона через входной патрубок. В циклоне газовый поток приобретает вращательное движение. При этом взвешенные частицы пыли под действием центробежной силы отбрасываются на внутреннюю поверхность цилиндра и по ней соскальзывают в коническую часть — пылесборник. Коэффициент очистки газов циклонами при концентрации гипсовой пыли 600—700 г/м^3 достигает 95% и понижается до 60% при концентрации 10 г/м^3.

Из всех типов пылеуловителей, применяемых в гипсовой промышленности, циклоны имеют самую простую конструкцию и наиболее надежны в работе. Температура очищаемых в них газов может достигать 400° С.

Батарейные циклоны. В тех случаях, когда необходимо очищать большие объемы газа, содержащего тонкую пыль, вместо одного или двух циклонов большого диаметра устанавливают группы параллельно соединенных циклонов малого диаметра. НИИОГазом разработаны конструкции очистных устройств, состоящих из 2, 4, 6 и 8 циклонов диаметром от 200 до 1100 мм. Так как значение центробежной силы, создаваемой в циклоне, обратно пропорционально его радиусу, объединение циклонов меньшего диаметра в секции дает возможность, не уменьшая их производительности, довести степень очистки газов в батарейных циклонах до 80—98%.

Электрофильтры (рис. 5) — наиболее совершенные аппараты для обеспыливания. Принцип очистки в них газов

основан на следующем. В металлической трубе или между пластинами *1* изолированно подвешены проводники *2*; от источника постоянного тока к проводникам подводится ток высокого напряжения (до 90 000 В), при этом проводники заряжаются отрицательно, а труба или пластины — положительно. Проходящие по трубе или между пластинами неочищенные газы подвергаются воздействию электрического поля постоянного направления. Происходит ионизация газовой смеси с образованием ионов и электронов. У поверхности проводников (коронирующие электроды) с отрицательным зарядом процесс ионизации наиболее интенсивен, поскольку напряжение электрического поля здесь наибольшее.

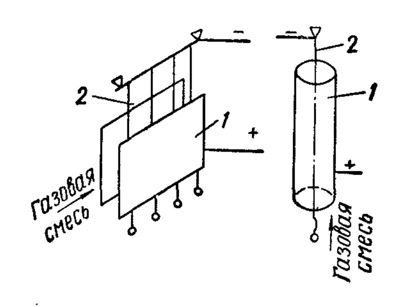


Рис. 5. Схема электрофильтра

Ионы и электроны, двигаясь под воздействием электрического поля, сталкиваются с частицами пыли газовой смеси, адсорбируются ими и передают им свой заряд. Большинство пылевых частиц заряжается отрицательно и стремится к стенкам трубы или к пластинам (осадительные электроды), а положительно заряженные частицы стремятся к проводникам. Здесь они теряют заряд и оседают. Трубу, пластины и электроды для удаления оседающих частиц через определенные промежутки времени встряхивают. Пыль собирается в установленные под ними бункера, из которых удаляется системой конвейеров.

Электрофильтры различают трубчатые и пластинчатые, а в зависимости от направления входящих газов — вертикальные и горизонтальные. В гипсовой промышленности для очистки газов перед выбросом их в атмосферу применяют односекционные двухпольные аппараты с горизонтальным ходом газов. Производительность вертикальных электрофильтров 20—36 тыс., а горизонтальных — 28—48 тыс. м^3/ч газов. При скорости движения газов в электрофильтрах обоих типов в пределах 0,7—0,8 м/с коэффициент очистки достигает 0,98—0,99. С увеличением скорости газового потока до 1,15 м/с коэффициент очистки снижается до 0,92—0,93.

Наилучшие показатели работы электрофильтров достигаются при относительной влажности газов 20—30% и

температуре до 200° С. При этом если газы до очистки содержат не более 40—50 г/м³ пыли, то после очистки содержание ее не превышает 0,5 г/м³. При меньшем количестве пыли в очищаемых газах количество ее после очистки еще меньше. Расход электроэнергии на обеспыливание (очистку) 1000 м³ газовой смеси в этих фильтрах составляет около 0,4 кВт·ч.

Обжиг гипса в варочных котлах. Осажденный в системе пылеочистки гипсовый порошок поступает в расходные бункера, из которых направляется в варочные котлы. В процессе обжига получают продукт, состоящий из полуводного гипса иногда с небольшим количеством примесей других модификаций водного и безводного сульфата кальция. Необходимо иметь в виду, что наличие в продукте двугидрата (даже 1—2%), а также обезвоженного полугидрата и растворимого ангидрита способствует значительному увеличению его водопотребности и, следовательно, снижению прочностных показателей.

Варочный котел (рис. 6) представляет собой вертикальный стальной барабан *1* с разборным сферическим днищем *10*, состоящим из чугунных сегментов. Разборное днище лучше выдерживает напряжения, возникающие при местном перегреве, а при износе отдельные его части легко заменяются новыми элементами.

Для перемешивания гипса в процессе варки котел снабжен мешалкой, состоящей из вертикального вала *12*, лопастей *11* и привода. Котел закрывают крышкой *5* с патрубком и пароотводной трубой, через которую удаляются пары воды, образующиеся при варке гипса. Устанавливают котел вертикально и обмуровывают кирпичной кладкой. Чтобы обеспечить равномерный прогрев гипса и увеличить поверхность нагрева, в варочных котлах большой емкости устанавливают жаровые трубы *7*. В этом случае топочные газы обогревают сначала днище, затем боковые поверхности котла в кольцевых каналах, далее проходят через котел по жаровым трубам и, наконец, уходят в дымовую трубу *3*. Часто газы из топок варочных котлов направляют в установки для совместной сушки и помола двуводного гипса, что способствует значительной экономии топлива. Загружают котел порошком двуводного гипса при помощи винтового конвейера *4*, привод которого установлен на каркасе котла. Пары воды удаляются через трубу *2*.

Обжигают гипс в котле следующим образом. После прогрева котла включают мешалку и начинают постепенно загружать его гипсовым порошком. Продолжительность процесса варки зависит от размеров котла, температуры и степени влажности и частичной дегидратации поступающего в него гипса. Обычно продолжительность варки колеблется от 1 до 3 ч, при этом в первые 20—30 мин гипс нагревается от температуры 60—70° С, которую он имел при за-

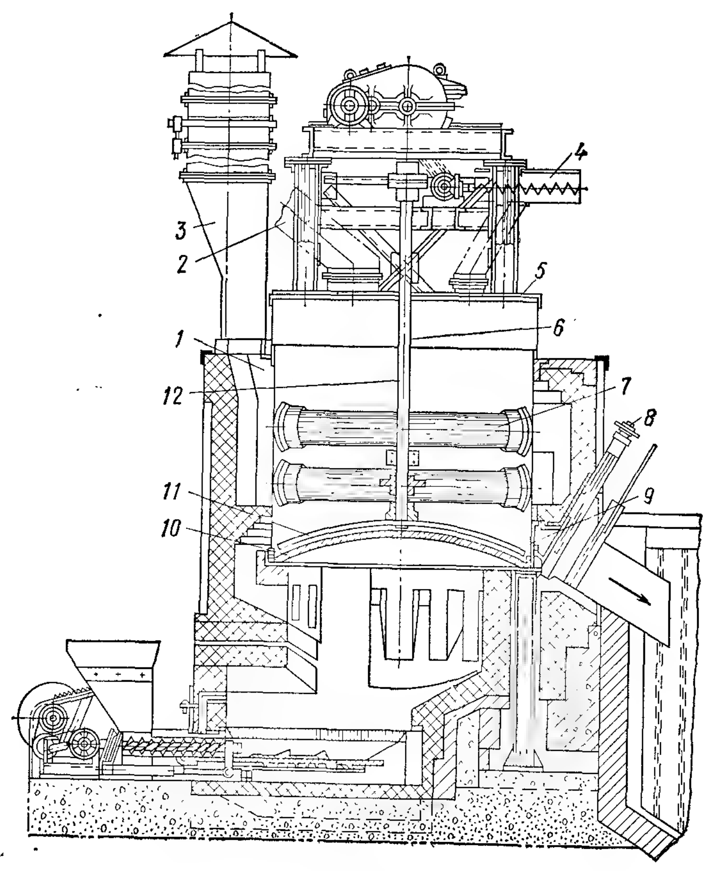


Рис. 6. Гипсоварочный котел

грузке в варочный котел, до начала интенсивной его дегидратации, т. е. до 130—150° С. Далее температура материала почти не меняется вследствие интенсивного выделения и испарения кристаллизационной (гидратной) воды. В это время наблюдается как бы «кипение» гипсового порошка. После окончания дегидратации гипса начинается

дальнейший подъем температуры, и по мере прекращения парообразования гипс оседает.

Нагревание материала с подъемом температуры до 170—200° С может привести к обезвоживанию полуводного гипса до растворимого ангидрита и к ухудшению его качества. Выдержка гипса во время варки в течение 3—4 ч при 140—150° С способствует уменьшению водопотребности продукта и повышению его прочности.

Водопотребность гипса, получаемого в гипсоварочных котлах, как показали опыты В. А. Ипатьевой, значительно снижается при варке его с добавкой поваренной соли. Последняя в виде насыщенного водного раствора пульверизируется непосредственно в котел. При добавке соли в количестве 0,1—0,15% массы гипса нормальная густота снижается до 45—50%, а прочность продукта увеличивается с 10—12 до 15 МПа и более.

Полученный полуводный гипс из котла через люк *9* с шибером *8* выпускают в бункер выдерживания гипса, называемый иногда камерой томления. Здесь в процессе охлаждения качество гипса улучшается. Некоторое количество двуводного гипса, оставшегося в полугидрате, постепенно за счет физического тепла, содержащегося в выгружаемом материале, переходит в полуводный, а обезвоженный полугидрат и растворимый ангидрит гидратируются и также превращаются в полугидрат.

Из бункера выдерживания после охлаждения гипс подают на склад готовой продукции. Длительное вылеживание полугидрата на складе также влияет на его строительные свойства, в частности при этом уменьшается водопотребность.

В настоящее время гипсоварочные котлы выпускают емкостью 3 и 15 $м^3$; предполагается выпуск котлов емкостью 25 $м^3$.

Недостаток варочных котлов — периодичность работы, затрудняющая автоматизацию производственных процессов.

За рубежом для непрерывного обжига гипса применяют тепловые установки в виде винтовых конвейеров с подачей теплоносителя в полые винты шнека. В СССР подобная установка разработана НИИСМ (Киев). Нагревание гипсового порошка в установке осуществляется с помощью электронагревателей, размещенных на наружной поверхности винтового конвейера и внутри вала. В первой секции электронагревателя поддерживается температура греющей поверхности около 300° С и обеспечивается быстрый прогрев поступающего в установку гипсового порошка до температуры дегидратации (115—125° С); в следующих секциях температура греющей поверхности 220° С, материала — около 150° С, что почти исключает образование обезвоженных модификаций сернокислого кальция. Пар, образующийся при дегидратации гипса, отводят из установки через трубки с вентилями, что позволяет регулировать количество отводимого пара на каждом участке и создавать условия для преимущественного образования α-модификации полугидрата и сушки готового продукта.

Применение установок непрерывного действия, как и котлов больших размеров периодического действия, позволяет значительно сократить количество обслуживающего персонала, уменьшить объем здания на единицу продукции и повысить качество гипса. Поэтому при строительстве новых заводов предусматривается установка только этих котлов.

Для улучшения качества готовой продукции на отдельных заводах после обжига в варочных котлах гипс подвергают вторичному помолу в шаровых мельницах. При этом обнажающиеся при помоле необезвоженные ядра частиц гипса под влиянием тепла, выделяющегося от трения и ударов шаров, дегидратируются, а обезвоженный полугидрат и растворимый ангидрит гидратируются выделяющимися водяными парами и переходят в полуводный гипс. Кроме того, полагают, что частицы при вторичном помоле приобретают таблитчатую форму, обеспечивающую повышение пластичности теста и раствора из такого материала.

Гипс в варочных котлах непосредственно не соприкасается с топочными газами. Кроме того, в процессе варки он интенсивно перемешивается и равномерно нагревается, что обеспечивает получение однородного продукта высокого качества. Расход условного топлива при изготовлении строительного гипса в варочных котлах составляет 40—45 кг, электроэнергии — 20 — 25 кВт·ч на 1 т.

Данный способ получил наибольшее распространение в промышленности. Капиталовложения в этом случае составляют 20—25 руб. на 1 т вяжущего.

Строительный гипс на установках совмещенного помола и обжига получают по следующей схеме (рис. 7). Поступающий со склада гипсовый камень загружают в бункер *1*, откуда он питателем *2* направляется в щековую дробилку *21*, а затем поступает через ленточный конвейер *20* и воронку *19* в молотковую дробилку *18*, где измельчается до частиц размером не

более 10—15 мм в поперечнике. Раздробленный материал элеватором *3* и питателем *16* через расходный бункер *17* подают в шаровую мельницу *15*, в которой гипсовый щебень проходит совместный помол и обжиг. В шаровую мельницу из специального подтопка *4* поступают дымовые газы с температурой 600—700° С. В мельнице материал в процессе измельчения дегидратируется до полуводной модификации, выносится из нее газовым потоком, проходит через сепаратор *5*, где выделяются крупные частицы, поступающие через

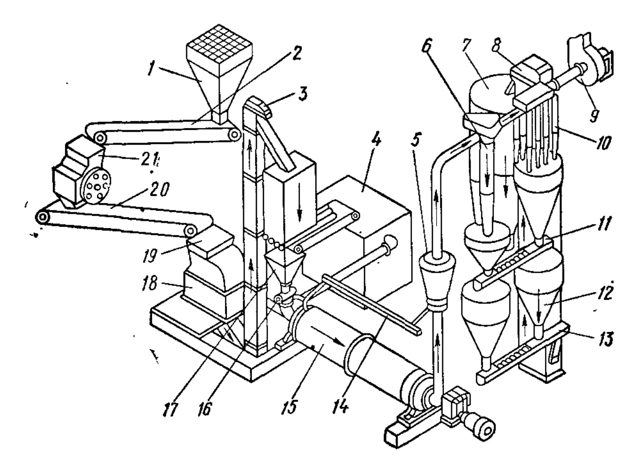


Рис. 7. Схема совмещенного помола и обжига гипса

аэрожелоб *14* обратно на дополнительное измельчение, и направляется в пылеосадительные устройства *6*, *10* и *12*. В них обезвоженный гипс выделяется из газового потока и системой транспортных устройств *11*, *13*, *8* направляется в бункер готовой продукции *7*. Очищенные газы отсасываются вентилятором *9* и выбрасываются в атмосферу.

Другие технологические схемы получения гипса при одновременном помоле и обжиге отличаются от описанных главным образом типами устанавливаемых мельниц и дробилок, а также тем, что иногда мельницы работают по схеме с рециркуляцией газов, прошедших пылеосадительные устройства. Применение схемы с рециркуляцией связано с дополнительным расходом электроэнергии, но эффективно с точки зрения использования тепла, так как позволяет разбавлять газы, получаемые в топке, до температуры 600—700° С не наружным холодным воздухом, а возвращаемыми из пылеуловителей газами с температурой 120—130° С.

Расход условного топлива при обжиге на этих установках колеблется в пределах 40—50 кг, а электроэнергии — 30—35 кВт · ч на 1 т продукта.

Следует отметить, что дегидратация двуводного гипса идет не только в мельнице, но и в потоке газов, когда они проходят по трубопроводам и пылеосадительным устройствам. В этом случае гипс обжигается «во взвешенном состоянии». Доля гипса, обезвоженного во взвешенном состоянии, зависит от типа мельниц. В тихоходных шаровых мельницах, в которых материал находится значительное время, процесс дегидратации протекает преимущественно в их камерах. При быстроходных мельницах типа ударно-центробежных, в которых материал быстро измельчается и выносится в трубы, процесс дегидратации завершается не в мельницах, а в основном в трубах и пылеосадительных аппаратах. Это приводит иногда к неполной дегидратации двуводного гипса. Кроме того, при кратковременном воздействии на такие частички двуводного гипса газов с высокой температурой (600—700° С) создаются предпосылки к получению полугидрата рыхлой губчатой структуры с примесью растворимого ангидрита, что обусловливает повышенную активность продукта при взаимодействии с водой. Вследствие этого гипс, получаемый обжигом на установках с быстроходными мельницами, часто характеризуется повышенной водопотребностью, пониженной прочностью и короткими сроками схватывания (2—4 мин). На установках с тихоходными шаровыми мельницами при правильно установленных параметрах помола и обжига (температура газов, поступающих в мельницу, их скорость и др.) получают продукт высокого качества с показателями, соответствующими требованиям стандарта.

Производство строительного гипса обжигом кускового материала. В этом случае дробление гипсового камня осуществляют по одно- или двухступенчатой схеме в щековых и других дробилках в зависимости от размера кусков исходного материала и требуемого размера кусков, направляемых в печь на обжиг. Размер кусков материала зависит от типа печи.

В настоящее время гипс в кусках обжигают почти исключительно во вращающихся печах. В последние годы для обжига гипса в виде щебня используют иногда подвижные решетки, подобные агломерационным. Печи же шахтные, камерные, кольцевые и т. п. вследствие больших затрат труда и топлива, а также низкого качества получаемого продукта не применяют.

Вращающимися печами для обжига строительного гипса в настоящее время служат барабаны, применяемые в других отраслях промышленности для сушки сыпучих материалов (рис. 8).

Сушильный барабан представляет собой сварной стальной цилиндр, вращающийся на опорных роликах со скоростью 2—3 оборота в 1 мин. Барабан устанавливают с наклоном к горизонту 3—5° и приводят во вращение электро-

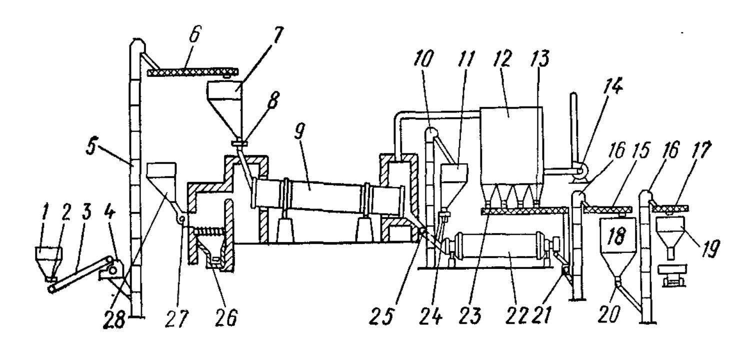


Рис. 8. Схема производства гипса с обжигом во вращающихся печах (сушильных барабанах)

1 — приемный бункер; 2 — лотковый питатель; 3 — ленточный конвейер; 4 — молотковая дробилка; 5 — элеватор; 6 — шнек; 7 — бункер щебня; 8 — тарельчатый питатель; 9 — сушильный барабан; 10 — элеватор; 11 — бункер обожженного щебня; 12 — пылеосадительная камера; 13, 15, 17, 20, 21, 23, 25 — шнеки; 14 — вентилятор; 16 — элеватор; 18, 19 — бункера готового продукта; 22 — шаровая мельница; 24 — тарельчатый питатель; 26 — скребковый конвейер; 27 — пневмомеханнческий погрузчик угля; 28 — бункер угля

двигателем. Гипс для обжига в виде щебня размером до 35 мм с помощью питателя подают в приподнятый конец барабана через загрузочную воронку; благодаря наклону барабана он перемещается в нем в осевом направлении к разгрузочной воронке. В зависимости от выбранного направления потока горячих газов в барабане к загрузочному или разгрузочному концу его пристраивают топку. В первом случае направление движения горячих газов и материала в печи совпадает, и барабан работает по принципу прямотока; во втором случае — газы и материал движутся навстречу друг другу (противоток). Последняя схема отличается пониженным расходом топлива.

Сушильные барабаны могут работать на твердом (кусковом и пылевидном), жидком и газообразном топливе. Удельный расход топлива в них составляет около 5% массы готового продукта. Для обжига гипса применяют сушильные барабаны производительностью 5—15 т/ч.

На обжиг обычно поступает гипсовый щебень 10—20 и 25—35 мм. Фракция 0—10 мм является отходом производства и используется в качестве муки для гипсования почвы или после дополнительного помола идет на обжиг в варочном котле. Фракции 10—20 и 20—35 мм обжигаются раздельно.

Температура газов в месте входа в сушильный барабан при прямотоке принимается около 900, а при противотоке 600—700° С. До поступления в печь газы разбавляют воздухом до требуемой температуры. Из барабана газы при прямотоке выходят с температурой 160—180, а при противотоке — около 100° С.

Обожженная гипсовая крупка поступает в расходные бункера шаровой мельницы или же направляется в бункер выдерживания (томления). Выдерживание продукта в бункерах в течение 24—48 ч способствует получению более однородного продукта за счет дегидратации неразложившегося двугидрата и перехода растворимого ангидрита в полуводный гипс.

Обожженную крупку размалывают до остатка на сите № 02 не более 10—12%. Измельчают гипс чаще всего в одно- или двухкамерных шаровых мельницах.

Технологические процессы производства гипса с обжигом его во вращающихся печах непрерывные, и поэтому легко осуществить их автоматическое управление. Получать гипс по этому способу экономично. Расход топлива колеблется в пределах 45—50 кг, расход электроэнергии — 15—20 кВт · ч на 1 т.

Гипс, получаемый обжигом во вращающихся печах, отличается пониженной водопотребностью (48—55%) при получении теста нормальной густоты по сравнению с гипсом из варочных котлов (60—65%), что обусловлено отчасти применением для размола шаровых мельниц, придающих частичкам таблитчатую форму. Кроме того, при помоле гипса в мельницах при температуре 120—130° С происходят дегидратация остатков гипса и выравнивание его модификационного состава. Этот способ производства гипса наряду с изготовлением в варочных котлах применяют в значительных масштабах в отечественной и зарубежной практике.

Строительный гипс хранят обычно в круглых силосах диаметром 6—10 м.

Цехи строительного гипса часто входят в состав заводов гипсовых изделий. Поэтому готовый гипс в другие цехи подают обычно механическим или пневматическим внутри-

заводским транспортом. На объекты, расположенные вне заводов, строительный гипс отправляют в цементовозах или в упакованном виде в бумажных мешках.

Выработка на одного работающего в год при производсиве строительного гипса на крупных заводах достигает 1500—2000 т.

Себестоимость строительного гипса подвержена значительным колебаниям. На заводах с годовой производительностью 100—300 тыс. т, оснащенных современным оборудованием и работающих на близлежащем сырье, она достигает 4—6 руб/т. На подобных же заводах, работающих на дальнепривозном сырье, себестоимость повышается до 7—10 руб/т и более. Структура себестоимости слагается из следующих элементов, удельный вес которых приближенно характеризуется следующими показателями (%):

Сырье, основные и вспомогательные материалы	45—50
Топливо технологическое	8—8,5
Электроэнергия	4
Зарплата основная и дополнительная с отчислениями	20—25
Амортизация	8—9
Прочие расходы	10—12

Эффективность производства строительного гипса по сравнению с известью и портландцементом видна из данных табл. 3.

Таблица 3. **Основные показатели производства вяжущих**

Вяжущие	Расход на 1 т вяжущего			Капиталовложения, руб., на 1 т годовой мощности
	сырья, т	топлива, кг	электроэнергии, кВт·ч	
Портландцемент марки 400 (ГОСТ 10178—76)	1,6	150	100	От 38 до 41
Известь комовая	1,7	140	15	» 30 » 35
Гипс строительный	1,25	40	23	» 20 » 25

4. ОХРАНА ТРУДА НА ГИПСОВЫХ ЗАВОДАХ

При проектировании, строительстве и эксплуатации новых и реконструкции действующих предприятий по производству строительного гипса и других вяжущих следует руководствоваться «Санитарными нормами промышленных предприятий» и «Правилами по технике безопасности в гипсовой промышленности».

При производстве гипса и изделий из него неблагоприятные условия труда чаще всего обусловливаются:

повышенной концентрацией пыли и влаги в воздухе помещений;

недостаточной тепловой изоляцией печей, варочных котлов, сушильных барабанов, а также выбиванием дымовых газов в помещение, что может привести к ожогам и отравлению;

ненадежным ограждением вращающихся частей отдельных аппаратов и механизмов, а также лестниц, приямков и т. п.

Для борьбы с пылью необходимо все технологическое и транспортное оборудование, в котором образуется пыль, заключать в герметические сплошные металлические и другие кожухи с плотно закрываемыми смотровыми и ремонтными люками, дверцами и другими отверстиями. В местах образования пыли и газов следует устраивать помимо общей вентиляции местную аспирацию для удаления пыли и газов непосредственно из точек их образования. Паропроводящие трубы из варочных котлов, сушильных барабанов и др. надо присоединять к пылеосадительной системе для улавливания пыли. Очищать дымовые газы, воздух следует в наиболее эффективных пылеосадительных устройствах, в частности в электрофильтрах, гарантирующих очистку газов от пыли не менее чем на 98%.

Общая и местная вентиляционные системы должны обеспечивать надлежащее санитарно-гигиеническое состояние производственных помещений. При этом допустимая концентрация пыли и токсических газов в воздухе не должна превышать (мг/м³):

для пыли, содержащей 10—70% кварца	2
» » » до 10% кварца	5
» » цемента, гипса, глии, известняков, не содержащих кварца	6
для угольной пыли	10
» окиси углерода	0,02
» сероводорода	0,01

Для улучшения санитарных условий работы на гипсовых и других заводах вяжущих веществ особое значение имеют замена механического транспорта пневматическим, а также применение для очистки запыленного воздуха электрофильтров и герметизация пылящего оборудования.

Все вращающиеся части приводов и других механизмов следует надежно ограждать. На заводах должна быть зву-

ковая или световая сигнализация, предупреждающая обслуживающий персонал о пуске того или иного оборудования, а также о неполадках на отдельных технологических переделах, могущих вызвать аварии. Все токопроводящие части (внутренняя проводка, рубильники и т. д.) должны быть изолированы, а металлические части механизмов и аппаратов заземлены на случай повреждения изоляции.

Создание здоровых и безопасных условий труда должно обеспечиваться также дальнейшим совершенствованием технологии, полной механизацией и автоматизацией всех производственных процессов.

5. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

На заводах вяжущих веществ, в том числе и гипсовых, применяют:

1) автоматический контроль технологических параметров (давления, температуры, расхода материалов, состава дымовых газов, уровня сыпучих материалов в бункерах, варочных котлах и т. д.);

2) централизованное дистанционное управление электроприводами основных и вспомогательных механизмов, а также переключающими и регулирующими устройствами (шиберы на газоходе, переключатели на течках и т. д.);

3) автоматическое регулирование работы отдельных технологических установок и линий.

Автоматизация называется частичной, если она охватывает лишь отдельные основные операции или процессы контроля, регулирования и управления; она является комплексной, если все основные и вспомогательные операции или процессы управления автоматизированы так, что заданная производительность, а также качество продукции достигается без вмешательства человека.

В настоящее время при изготовлении полуводного гипса применяют автоматическое управление работой дробилок и заполнением бункеров гипсовым щебнем, шахтных и других мельниц для помола двуводного гипса, обжигом гипса в варочном котле или вращающейся печи и др.

Схема автоматизации работы периодически действующего варочного котла предусматривает автоматическое отключение винтовых конвейеров для подачи порошка двуводного гипса в котел в тот момент, когда в нем достигнут установленный верхний уровень материала. Это обеспечивается с помощью радиоактивного индикатора уровня и соответствующих реле, воздействующих на подачу тока к электродвигателям. В дальнейшем, когда достигнута заданная температура, при включении соответствующих электродвигателей открываются выпускные затворы варочного котла и продукт выпускается в бункер выдерживания. После выпуска гипса радиоактивный индикатор нижнего уровня включает соответствующее реле. При этом разрывается цепь указанного золотника и выпускные затворы закрываются; одновременно включаются винтовые конвейеры для загрузки гипсового порошка.

6. ВЫСОКОПРОЧНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ ГИПС

Высокопрочным гипсом называют вяжущее, состоящее в основном из α-модификации полуводного сульфата кальция, получаемое термической обработкой двуводного гипса в герметических аппаратах под давлением пара или кипячением его в водных растворах некоторых солей с последующей сушкой и измельчением в тонкий порошок. Высокопрочный гипс должен характеризоваться прочностью на сжатие не менее 25—30 МПа.

По ГОСТ 4013—74 для изготовления высокопрочного гипса можно применять лишь гипсовый камень 1-го сорта, содержащий не менее 95% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Однако лучшие сорта высокопрочного гипса получают при использовании сырья с 95—97% двугидрата и более.

Высокопрочный гипс можно изготовлять различными способами. Их сущность состоит в том, что сырье (в виде мелкой щебенки или порошка) первоначально подвергают тепловой обработке, при которой из двуводного гипса выделяется кристаллизационная вода в капельно-жидком состоянии, и он переходит в α-полугидрат, имеющий вид крупных плотных кристаллов. Затем полученный материал сушат в условиях, исключающих возможность гидратации полугидрата, после чего его измельчают.

В зависимости от характера тепловой обработки все известные способы производства высокопрочного гипса разделяют на:

автоклавные, основанные на обезвоживании гипса в среде насыщенного пара под давлением выше атмосферного в герметических аппаратах;

термообработку в жидких средах, когда гипс обезвоживается в процессе кипячения в водных растворах некоторых солей при атмосферном давлении.

Автоклавные способы в свою очередь разделяют на такие, при которых: 1) обезвоживание осуществляют в автоклаве, а сушку продукта — в специальном аппарате; 2) обезвоживание и сушку проводят в одном аппарате.

Кроме того, при одних способах в аппараты для обезвоживания гипса пар подают извне, а при других пар образуется в аппарате при испарении воды из гипса во время его нагревания («самозапаривание» гипса).

По способу Ф. Т. Садовского и А. С. Шкляра гипсовый камень в виде щебня с размером кусков 10—40 мм пропаривают и сушат в автоклаве-запарнике (демпфере) (рис. 9). Он представляет собой вертикально установленный стальной резервуар *1* высотой около 4 м и диаметром 2,2 м с герметически закрывающимися люками:

верхними 2 для загрузки щебенки и нижним разгрузочным с затвором 6. Внутри запарника на расстоянии 50 мм от стенок резервуара расположен дырчатый кожух (рубашка) 5, а в центре по оси расположена не доходящая до дна перфорированная труба 4 диаметром 500 мм. Запарник снабжен аппаратурой для контроля давления пара. По трубам 8 пар подают внутрь запарника, а специальным устройством конденсат выводят из запарника. С помощью механизмов 3 открывают и закрывают люки 6 и 7.

В загруженный запарник первоначально подают насыщенный пар для тепловой обработки сырья под давлением 0,13 МПа (1,3 ат изб.) при 124° С в течение 5 ч. В это время из двуводного гипса выделяется вода в жидком состоянии, причем образуется полугидрат в виде хорошо оформленных крупных кристаллов. Вода, получающаяся при конденсации пара а также выделяющаяся из двуводного гипса во время тепловой обработки, скапливается на дне, откуда ее отводят через специальное устройство. По окончании прогрева гипса давление пара снижается до атмосферного. Открывают люк трубы 4, через которую подаются горячие топочные газы для сушки полученного полугидрата при 120—140° С в течение 3—5 ч. Отработанные газы отводят через боковые люки 7 внизу запарника. Весь цикл обработки занимает 10—12 ч. Высушенный материал размалывают в шаровых мельницах.

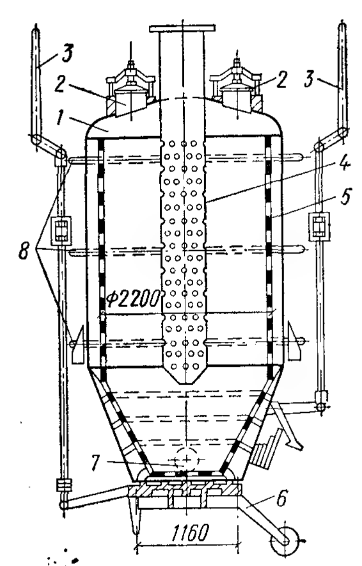


Рис. 9. Схема запарочного автоклава (демпфера)

Недостаток способа — значительная продолжительность тепловой обработки и повышенный расход топлива.

Способ самозапаривания Б. Г. Скрамтаева и Г. Г. Булычева отличается от предыдущих тем, что предусматривает создание избыточного давления в запарниках в результате испарения из гипсового камня гигроскопической и части гидратной воды. Для этой цели были разработаны два типа самозапарников (вертикальный и вращающийся горизонтальный).

А. С. Разоренов и М. Т. Власова в 1940 г показали возможность получения гипсовых изделий тепловой обработкой двуводного гипса в автоклавах. Двугидрат измельчают в порошок, смешивают с заполнителями и водой, из получаемой смеси формуют изделия, запариваемые под давлением в формах. При этом двугидрат переходит в полугидрат. После термообработки изделия извлекают из автоклава, и они остывают в формах. В это время полугидрат связывается с водой, образуется двуводный гипс, что сопровождается твердением изделий.

Получение высокопрочного гипса варкой в жидких средах. Относительно низкая температура перехода двуводного гипса в полуводный (105—110° С), а также некоторое усложнение технологии при изготовлении высокопрочного гипса в аппаратах, работающих под давлением пара, предопределили разработку способов получения этого вяжущего термсобработкой порошковидного двугидрата в растворах некоторых солей, точка кипения которых (105—115° С) при атмосферном давлении выше температуры дегидратации гипса. В этих условиях происходит интенсивная теплопередача от горячего солевого раствора к мелким частичкам двуводного гипса; он равномерно нагревается и быстро перекристаллизовывается в полугидрат с выделением воды в жидком состоянии. Идет интенсивный рост плотных и крупных кристаллов α-полугидрата в жидкой среде. Все это создает предпосылки для получения высококачественных продуктов в короткие сроки.

В качестве жидких сред могут применяться растворы многих солей. Хорошие результаты достигаются при термообработке двуводного гипса в растворах хлористого кальция (иногда с небольшой добавкой хлористого калия) и хлористого магния. В целом следует сказать, что способы получения α-полуводного гипса тепловой обработкой в водных растворах различных веществ (под атмосферным или более высоким давлением) прогрессивны и требуют дальнейшего изучения и совершенствования для упрощения технологии и получения вяжущих с прочностью на сжатие до 60—70 МПа.

7. СХВАТЫВАНИЕ И ТВЕРДЕНИЕ ПОЛУВОДНОГО ГИПСА

Схватывание и твердение α- и β-модификаций обусловлено переходом их при взаимодействии с водой в двугидрат по схеме

$$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + 1,5H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

При гидратации β-полугидрата выделяется 19,3 кДж / (г · моль) тепла или 133 кДж на 1 кг полугидрата.

По теории Ле Шателье (1887 г.), при смешении полуводного гипса с водой он растворяется с образованием насыщенного водного раствора. В растворе он взаимодействует с водой и переходит в двуводный. Так как растворимость полугидрата в воде, считая на $CaSO_4$, составляет около 8 г, а равновесная растворимость двугидрата около 2 г на 1 л, то раствор становится пересыщенным по отношению к двугидрату. Поэтому в жидкой фазе возникают условия для образования зародышей кристаллов двуводного гипса и выделения их из раствора. Это в свою очередь вызывает уменьшение концентрации полугидрата в жидкой фазе и создает возможность для растворения новых порций этого вещества и образования пересыщенного раствора $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. По мере выделения из раствора все новых и новых количеств двуводного гипса кристаллики его растут, переплетаются, срастаются и обусловливают схватывание и твердение исходной смеси гипса с водой. Нарушение структуры твердеющего гипса после начала его схватывания приводит к резкому снижению его прочности.

По теории А. А. Байкова (1923), процессы твердения полуводного гипса, а также других минеральных вяжущих веществ, образующих гидратные соединения, можно разделить на три периода.

В первый период, начинающийся с момента смешения гипса с водой, растворяется полугидрат и образуется его насыщенный раствор.

Во втором периоде вода взаимодействует с полуводным гипсом с прямым присоединением ее к твердому веществу. Это приводит к возникновению двуводного гипса в виде высокодисперсных кристаллических частичек и к образованию коллоидной массы в виде геля, что сопровождается схватыванием массы.

В третий период частички двугидрата коллоидных размеров перекристаллизовываются с образованием более крупных кристаллов, что сопровождается твердением системы и ростом ее прочности.

Следует подчеркнуть, что, по А. А. Байкову, эти периоды не следуют строго один за другим. Они налагаются так, что в твердеющей массе одновременно протекают процессы коллоидообразования, характерные для второго периода, и процессы перекристаллизации в более крупные частички. Дальнейшее высыхание затвердевшей системы приводит к значительному увеличению прочности.

Изучение твердения вяжущих веществ, особенно в последние десятилетия, позволило глубже проникнуть в его сущность, однако полного представления об этих процессах еще нет. Основные теории твердения вяжущих веществ (Ле Шателье, Михаэлиса, Байкова) подверглись дальнейшему развитию. Установлено, что в ряде их положений есть общие элементы.

В СССР развитию теории твердения гипса в последние годы способствовали исследования П. П. Будникова, И. П. Выродова, О. В. Кунцевича, А. Ф. Полака, В. Б. Ратинова, П. А. Ребиндера с Е. Е. Сегаловой и др.

По данным П. А. Ребиндера и Е. Е. Сегаловой, гидратация полуводного гипса идет по схеме Ле Шателье с образованием кристаллизационной структуры. При этом рост прочности системы обычно заканчивается несколько раньше полного перехода полуводного гипса в двуводный. Прекращение роста прочности или даже понижение ее в конечной стадии гидратации гипса объясняется частичным разрушением структуры под влиянием внутренних напряжений, возникающих в процессе направленного роста кристалликов, спаянных между собой контактами срастания

и образующих сплошную кристаллизационную структуру затвердевшего гипса.

Гидратация основной массы полуводного гипса и кристаллизация двугидрата практически заканчиваются одновремено через 20—40 мин после затворения. К этому же времени достигается и максимальная прочность системы во влажном состоянии. Прочность затвердевшего гипса по мере высыхания значительно возрастает, что объясняется уже не дальнейшими процессами гидратации, а испарением воды. При этом из водного раствора выделяется двуводный гипс, способствующий упрочнению контактов между кристаллическими сростками. Кроме того, предполагается, что при удалении воды,смачивающей поверхность кристаллов, устраняется их взаимное скольжение, что приводит к повышению прочности затвердевшего гипса, а также к резкому уменьшению деформаций ползучести под нагрузкой. При полном высыхании рост прочности прекращается.

В последние годы всевозрастающее внимание ряда исследователей привлекает гипотеза, по которой взаимодействие различных вяжущих с водой, особенно же полиминеральных, в реальных условиях протекает по смешанной схеме, т. е. одновременно, по Ле Шателье, с растворением части вещества в воде, последующей гидратации его и переходом в осадок гидрата, и топохимически, по А. А. Байкову, с прямым присоединением воды к твердой фазе (см. об этом подробнее в гл. V—X).

Подтверждением такой гипотезы могут служить, в частности, опыты, проведенные В. А. и М. В. Лащенко с полуводным гипсом. Они смешивали его в соотношении 1 : 10 в одной серии опытов с водой и в другой — с раствором ацетона в воде (в соотношении 3 : 4). Опыты показали, что в первом случае гидратация гипса полностью завершалась в течение 40 мин при концентрации вещества в растворе в начале почти 8 г/л, а в конце примерно 2 г/л.

Во второй серии опытов 100%-ная гидратация гипса наступала через 32 ч и, что особенно важно, в условиях полного отсутствия сульфата кальция в смеси ацетона с водой. Следовательно, в последнем случае взаимодействие гипса с водой «через раствор» было исключено, гидратация же шла топохимически, хотя и в замедленном темпе. Вместе с тем образцы, изготовленные из полугидрата с ацетоноводной смесью, имели значительно более низкую прочность по сравнению с образцами из вяжущего, затворенного чистой водой. Можно предполагать, что дальнейшее изучение механизма твердения вяжущих по изложенной методике с при-

менением вместо ацетона и других веществ позволит получить новые сведения о механизме твердения вяжущих.

А. В. Волженский и К. Н. Рожкова, придерживающиеся этой гипотезы, считают, что при гидратации такого реакционно-активного вяжущего, как полуводный гипс в условиях резко ограниченного содержания воды в смеси с ним, создаются предпосылки для взаимодействия компонентов топохимически с образованием частичек двуводного гипса в высокодисперсном состоянии. Это обстоятельство должно способствовать резкому увеличению контактов между частичками и значительному повышению прочности гипсового камня.

Для проверки сказанного были изготовлены образцы из β-полуводного гипса при водогипсовом отношении 0,1 и 0,2 с расчетом, чтобы после гидратации они имели одинаковую объемную массу. В первом случае степень гидратации достигла приблизительно 50%, во втором — 100%; прочность же на сжатие образцов, изготовленных при $В/Г = 0,1$, оказалась выше. Это объясняется тем, что в условиях недостатка воды для полной гидратации ($В/Г = 0,1$) высокодисперсные частички двугидрата не успевают перекристаллизоваться в более крупные и обеспечивают повышенную прочность образцов по сравнению с образцами, олученными при $В/Г = 0,2$ и характеризующимися структурой с укрупненными кристаллами двугидрата. Такое явление наблюдается при гидратации и других вяжущих веществ.

8. СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНОГО И ВЫСОКОПРОЧНОГО ГИПСА И ОБЛАСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Рассматриваемые виды полуводного гипса по своим основным свойствам во многом одинаковы. Главное различие состоит преимущественно в показателях прочности. Плотность этих видов гипса колеблется в пределах 2,6—2,75 г/см³. Объемная масса в рыхлонасыпанном состоянии обычно составляет 800—1100, в уплотненном — 1250—1450 кг/м³.

Водопотребность. Теоретически для гидратации полуводного гипса с образованием двуводного гипса необходимо 18,6% воды от массы вяжущего вещества. Практически же для получения теста нормальной густоты строительный гипс требует до 50—70% воды, а высокопрочный (технический) — 30—40%.

Затвердевший гипс представляет собой твердое тело с высокой пористостью, достигающей 40—60% и более. Естественно, что с увеличением количества воды затворения пористость гипсового изделия возрастает, а прочность уменьшается.

Водопотребность гипса увеличивается с повышением степени его измельчения. Вместе с тем измельчение его до удельной поверхности примерно 2500—3000 см²/г даже при некотором увеличении водопотребности смеси приводит к повышению прочности гипсовых отливок. Поэтому целесообразно измельчать гипс тоньше, чем это предусмотрено требованиями стандарта.

Водопотребность гипса значительно снижается при введении с водой затворения замедлителей схватывания (кератинового, известково-клеевого, замедлителя В. В. Помазкова и др.), сульфитно-дрожжевой бражки и ее концентратов, синтетических жирных кислот (СЖК) и др. в количестве до 0,1—0,3% массы вяжущего. С помощью этих веществ удается снизить нормальную густоту строительного гипса на 10—15%, что способствует увеличению прочности гипсовых изделий.

Сроки схватывания. Строительный и высокопрочный гипсы — быстросхватывающиеся вяжущие вещества. По ГОСТ 125—70 начало схватывания строительного гипса должно наступать не ранее 4 мин, а конец схватывания — не ранее 6 мин, но не позднее 30 мин после затворения водой. По СНиП I-В.2-69 начало схватывания высокопрочного гипса должно быть не ранее 4 мин, а конец схватывания — в пределах 8—20 мин от начала затворения гипсового теста.

Сроки схватывания гипса зависят от свойств сырья, технологии изготовления, длительности хранения, количества вводимой воды, температуры вяжущего вещества и воды, условий перемешивания, наличия добавок и др. Быстрее всех схватывается полуводный гипс, содержащий некоторое количество частичек неразложившегося двугидрата, являющихся центрами кристаллизации и вызывающих ускоренную гидратацию полуводного гипса. Схватывание гипса значительно ускоряется при затворении его пониженным количеством воды по сравнению с тем, какое требуется для теста нормальной густоты, и наоборот.

Повышение температуры гипсового теста до 40—45° С способствует ускорению его схватывания, а выше этого предела, наоборот, — замедлению. При температуре гипсовой массы 90—100° С схватывание и твердение прекращают-

ся. Это объясняется тем, что при указанных и более высоких температурах растворимость полуводного гипса в вод становится меньше растворимости двугидрата. В результате прекращается переход полугидрата в двугидрат, а следовательно, и связанное с ним твердение. Схватывание замедляется, если гипс применяют в смеси с заполнителями песком, шлаком, опилками и т. д.

Быстрое схватывание полуводного гипса является большинстве случаев положительным его свойством, позволяющим быстро извлекать изделия из форм. Однако в ряде случаев быстрое схватывание нежелательно. Для регулирования сроков схватывания (ускорения и замедления) в гипс при затворении вводят различные добавки.

По механизму действия В. Б. Ратинов разделяет добавки для регулирования сроков схватывания вяжущих веществ, в том числе и гипсовых, на четыре класса.

Первый класс — это добавки, изменяющие растворимость вяжущих веществ и не вступающие с ними в химические реакции. Схватывание гипса ускоряется, если эти добавки, например NaCl, KCl, Na_2SO_4 и др., усиливают растворимость полугидрата в воде; наоборот, оно замедляся, если добавки (аммиак, этиловый спирт и др.) снижают его растворимость. Некоторые добавки (например, NaCl) при одних концентрациях в растворе увеличивают растворимость полугидрата и, следовательно, являются ускорителями, а при других, уменьшая растворимость, являются замедлителями.

Второй класс — вещества, реагирующие с вяжущими веществами с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений. Добавки этого класса (для гипса — фосфат натрия, бура, борная кислота и др.) образуют на поверхности полугидрата защитные пленки и труднорастворимых соединений, в результате чего схватывание гипса замедляется.

Третий класс — вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации. Для гипсовых вяжущих таковыми являются $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и др. Они ускоряют схватывание.

У добавок первого и третьего классов имеется «поро эффективности», под которым подразумевают концентрацию добавки, дающую максимальный замедляющий или ускоряющий эффект. Обычно этот эффект достигается пр введении добавок в воду затворения в количестве до 2—3%

Четвертый класс — поверхностно-активные добавки. Они адсорбируются частичками полуводного и двуводног

гипса и уменьшают скорость образования зародышей кристаллов. Эти добавки (сульфитно-дрожжевая бражка, известково-клеевой и кератиновый замедлители и др.) известны как пластификаторы и замедлители схватывания гипса. Адсорбируясь частичками полугидрата, они придают тесту повышенную подвижность и снижают количество воды затворения, необходимой для получения смеси требуемой подвижности.

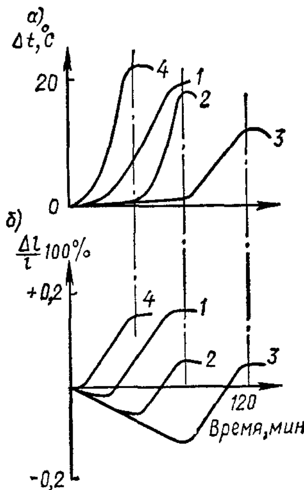


Рис. 10. Кинетика твердения (а) и объемное расширение (б) полуводного гипса

1 — без добавок; 2 — с комбинированной добавкой; 3 — с замедлителем; 4 — с ускорителем

К этому же классу относится и эффективный замедлитель схватывания В. В. Помазкова. Этот замедлитель получается обработкой увлажненных древесных опилок (с 2—3% серной кислоты) паром в автоклаве под давлением 0,4—0,6 МПа в течение 4 ч. Полученную массу нейтрализуют известью, высушивают и измельчают. Введение 0,1% этого замедлителя замедляет схватывание до 20—30 мин.

Для регулирования сроков схватывания строительного гипса и других вяжущих применяют иногда комплексные добавки, состоящие из веществ, принадлежащих к разным классам. Они открывают более широкие возможности в регулировании процесса схватывания вяжущих и создании оптимальных условий для формования изделий. Например, при совместном введении добавок — электролитов (первого класса) и поверхностно-активных соединений (четвертого класса) — на первом этапе твердения проявляется влияние замедлителя; в течение этого так называемого индукционного периода гипсовое тесто обладает пластич-

ностью, но не набирает прочности. В дальнейшем наступает быстрое твердение гипса с такой же скоростью, как и в присутствии одного ускорителя первого класса. Это отчетливо видно на кривых твердения гипса с различными добавками (рис. 10). Чаще всего для ускорения схватывания строительного гипса применяют двуводный гипс, поваренную соль и сульфат натрия, вводя их в количестве от 0,2 до 3% массы полугидрата; для замедления используют кератиновый и известково-клеевой замедлители, а также СДБ в количестве, не превышающем 0,1—0,5% (в пересчете на сухое вещество) массы гипса. Следует отметить, что введение добавок (ускорителей или замедлителей схватывания) обычно отрицательно сказывается на конечной прочности гипсовых изделий. Это выявляется, если их получают из смеси с добавками и без них при одинаковом водогипсовом отношении. Однако введение поверхностно-активных веществ в умеренном количестве (до 0,1—0,3%) способствует обычно увеличению прочности изделий, так как снижение ими активности гипса компенсируется в этом случае приростом прочности вследствие значительного уменьшения водогипсового отношения при получении смесей одинаковой подвижности.

Прочность. По ГОСТ 125—70 прочность строительного гипса определяют испытанием образцов-балочек размером 4 × 4 × 16 см, приготовляемых из гипсового теста нормальной густоты. Балочки испытывают через 1,5 ч после изготовления на изгиб, а их половинки — на сжатие. По стандарту строительный гипс в зависимости от предела прочности при изгибе и сжатии, а также от тонкости его помола разделяют на три сорта (табл. 4).

Прочность гипсовых образцов, высушенных до постоянной массы при температуре не выше 70° С, в 2—2,5 раза выше той, какую имеют влажные образцы 1,5-часового возраста.

Таблица 4. **Требования стандарта к качеству строительного гипса**

Показатели	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
Тонкость помола — остаток на сите № 02, %, не более	15	20	30
Предел прочности при изгибе образцов-балочек в возрасте 1,5 ч, МПа, не менее	2,7	2,2	1,7
Предел прочности при сжатии половинок балочек в возрасте 1,5 ч, МПа, не менее	5,5	4,5	3,5

Таблица 5. **Требования СНиП I-В.2-69 к показателям прочности высокопрочного гипса**

Марка гипса	Предел прочности, МПа		
	при сжатии через 1 сут	при растяжении	
		через 1 сут	высушенные до постоянной массы
200	20	2	2,7
250	25	2,2	3,2
300	30	2,5	3,5
350	35	2,8	4
400	40	3,1	4,3
450	45	3,4	4,6
500	50	3,7	5

В сухом состоянии образцы из лучших сортов строительного гипса характеризуются прочностью на сжатие 18—20 МПа.

По СНиП I-В.2-69 высокопрочный гипс в зависимости от прочности делят на семь марок: 200, 250, 300, 350, 400, 450 и 500 (табл. 5).

Марки высокопрочного гипса определяют испытанием на сжатие кубов размером 7,07 × 7,07 × 7,07 см, а на растяжение стандартных восьмерок, изготовляемых из теста нормальной густоты. Учитывая сложность получения высокопрочного гипса, следует стремиться изготовлять его с прочностью не ниже 40 МПа.

Свойства изготовленного полуводного гипса при хранении на складах изменяются. В частности, в течение первых двух — четырех недель наблюдается уменьшение его водопотребности и повышение прочностных показателей. Это объясняется образованием на поверхности частичек полуводного гипса под действием влаги воздуха пленок из двугидрата. Пленки, защищая полугидрат от быстрого взаимодействия с водой, способствуют уменьшению водопотребности материала и замедлению сроков схватывания. Однако длительное выдерживание гипса на складах приводит к значительной гидратации полугидрата, что вызывает увеличение водопотребности, сокращение сроков схватывания и резкое падение прочности. Эти процессы «старения» полуводного гипса следует учитывать при хранении его на складах, особенно в периоды, характеризующиеся повышенной влажностью воздуха, а также в районах с влажным климатом.

Чтобы получить строительный гипс с пониженной водо потребностью и повышенной прочностью, его подвергаю иногда искусственному «старению», которое сводится к об работке продукта паром. При этом происходит оводнени гипса с образованием на частичках пленок двугидрата Влажность гипса при этом не должна увеличиваться боле чем на 0,3—0,5%.

Прочность затвердевшего гипса в большой мере зависи от того количества воды, которое было взято при его затв рении (водогипсовое отношение). По данным А. Г. Пань тина, уменьшение водогипсового отношения с 0,7 до 0, позволяет увеличить прочность изделий из строительног гипса в 2,5—3 раза.

Прочность полуводного гипса при растяжении в 6— раз меньше прочности при сжатии. Изделия из высокопроч ного и строительного гипса, изготовленные при одинаково водогипсовом отношении, имеют близкие значения проч ности.

Прочность на сжатие затвердевшего полуводного гипс и изделий из него в большой степени зависит от их влаж ности. В частности, даже сорбционное увлажнение до 0,5— 1% сухого гипсового образца, находящегося в воздухе с от носительным содержанием паров воды 80—100%, снижае его прочность до 60—70% прочности в высушенном состоя нии. Дальнейшее влагонасыщение образца до 10—15% уменьшает прочность примерно до 50%, а полное водонасы щение — до 35—40% прочности в высушенном состояни Это относится к образцам, изготовленным с водогипсовым отношением, равным 0,5—0,7. Прочность образцов, боле плотных, полученных при пониженных водогипсовых от ношениях, при увлажнении снижается несколько меньше Высушивание гипсовых изделий приводит обычно почти к полному восстановлению первоначальной прочности.

Такое влияние воды на прочность затвердевшего гип са можно объяснить растворением двуводного гипса в ме стах контакта кристаллических сростков в его структуре вызывающим уменьшение его прочности.

Зависимость прочности гипса и гипсовых изделий о влагосодержания является их существенным недостатком Эта зависимость определяется так называемым коэффициен том размягчения. Последний представляет собой отношение показателей прочности водонасыщенных образцов к проч ности образцов того же состава и возраста, высушенных до постоянной массы. Коэффициент размягчения колеблет ся в пределах 0,3—0,45 и зависит от свойств гипса и глав

ным образом от плотности изделий. При применении жестких смесей, по данным Г. Д. Копелянского и С. С. Печуро, коэффициент размягчения повышается до 0,45—0,5.

Прочность изделий из полуводного гипса снижается в той или иной мере при введении в них заполнителей. При этом органические заполнители (опилки, костра, торф) вызывают более значительное снижение прочности, чем минеральные.

Д е ф о р м а т и в н о с т ь. Полуводный гипс при схватывании и твердении в первоначальный период обладает способностью увеличиваться в объеме приблизительно на 0,5—1%. Такое увеличение объема еще не окончательно схватившейся гипсовой массы не имеет вредных последствий. Наоборот, в ряде случаев оно очень ценно (например, при изготовлении архитектурных деталей), так как при этом гипсовые отливки хорошо заполняют формы и точно передают их очертания.

Способность строительного гипса расширяться зависит от содержания в нем растворимого ангидрита. Установлено, что полугидрат расширяется при твердении на 0,5—0,15%, а растворимый ангидрит — на 0,7—0,8%. Поэтому гипс, обожженный при повышенных температурах и содержащий повышенное количество растворимого ангидрита, характеризуется большим расширением при твердении. Техническими условиями на высокопрочный гипс (ТУ 31—57) объемное расширение ограничивается 0,2%. Для уменьшения расширения в гипс при помоле вводят до 1% негашеной извести, что снижает коэффициент расширения при твердении с 0,3 до 0,08—0,1%. Расширение гипса уменьшается с увеличением содержания в тесте воды, а также при введении в него замедлителей схватывания.

После первоначального расширения, как показывают опыты В. В. Помазкова, гипсовые изделия при последующем высыхании дают усадку в размере около 0,05—0,1% в результате уменьшения влажности с 5—10 до 1—2%. Такая усадка при изготовлении крупноразмерных изделий сопровождается значительными напряжениями, что может вызвать уменьшение прочности и даже появление трещин. Для уменьшения усадки целесообразно применять гипс в смеси с минеральными заполнителями в виде гипсобетона.

Затвердевший полуводный гипс (строительный и высокопрочный) и изделия из него проявляют большие пластические (остаточные) деформации, особенно под длительным действием нагрузок (ползучесть). Эти деформации относи-

тельно невелики, если изделие полностью высушено. Однако увлажнение гипса до 0,5—1%, а особенно до 5—10% и более вызывает значительное усиление необратимых пластических деформаций, которые с течением времени могут затухать лишь при небольших нагрузках, составляющих небольшую долю предела призменной прочности изделия. Особенно резко проявляется ползучесть гипса под действием изгибающих нагрузок. Значительная подверженность затвердевшего гипса деформациям ползучести в сильной степени ограничивает возможности его применения в конструкциях, работающих на изгиб.

Склонность изделий из полуводного гипса к большим пластическим деформациям под действием нагрузок объясняется скольжением кристаллов двуводного гипса в структуре затвердевшего изделия при его увлажнении, а также растворением двугидрата в местах контактов кристаллических сростков.

Ползучесть гипсовых изделий значительно уменьшается при введении в него портландцемента совместно с пуццолановыми (гидравлическими) добавками.

Долговечность. Изделия из полуводного гипса, являющегося воздушным вяжущим веществом, характеризуются большой долговечностью при службе их в воздушно-сухой среде. При длительном воздействии воды, особенно при низких температурах, когда изделия в водонасыщенном состоянии систематически то замерзают, то оттаивают, они разрушаются.

Плотные гипсовые изделия выдерживают обычно 15—20 и более циклов замораживания и оттаивания. О значительной долговечности гипсовых изделий при службе их в конструкциях жилых зданий свидетельствуют хорошо сохранившиеся наружные стены домов, построенных 20—40 лет назад в Горьком, Уфе, Стерлитамаке, Куйбышеве, Свердловске, Гурьеве и других городах.

Водостойкость изделий можно несколько повысить:

1) применением интенсивных способов уплотнения гипсобетонных смесей при формовании;

2) введением в гипс и изделия из него небольшого количества синтетических смол, кремнийорганических соединений и др.;

3) нанесением покровных пленок или пропитыванием изделий растворами синтетических смол, гидрофобными веществами, баритовым молоком и т. п.

Наиболее же эффективным оказалось применение смешанных вяжущих, представляющих собой композиции из полуводного гипса, портландцемента или доменных гранулированных шлаков, а также пуццолановых добавок (см. гл. XVIII).

Гипсовые изделия огнестойки. Они прогреваются относительно медленно и разрушаются лишь после 6—8 ч нагрева, т. е. при такой продолжительности пожара, которая маловероятна. Поэтому гипсовые изделия часто рекомендуют применять в качестве огнезащитных покрытий.

Стальная арматура в гипсовых изделиях в условиях нейтральной среды (pH = 6,5—7,5), особенно при значительной их пористости, подвергается интенсивной коррозии. Коррозия предотвращается при покрытии стали обмазками: цементно-битумной, цементно-полистирольной и др. Более надежно предварительно подвергать сталь металлизации цинком или алюминием, а затем покрывать указанными обмазками.

Области применения. Строительный гипс применяют главным образом для производства гипсовой сухой штукатурки, перегородочных плит и панелей, элементов заполнения междуэтажных и чердачных перекрытий зданий, вентиляционных коробов и других изделий и деталей, используемых в конструкциях зданий и сооружений при относительной влажности воздуха не более 60%. Гипс широко используют для изготовления разнообразных архитектурных, огнезащитных, звукопоглощающих и тому подобных изделий. Иногда из строительного гипса изготовляют стеновые камни, панели и блоки, используемые при возведении наружных стен малоэтажных домов, а также зданий хозяйственного назначения.

Высокопрочный гипс рекомендуется для тех же изделий, но повышенной прочности. При этом необходимо защищать наружные гипсовые конструкции от увлажнения (устройство надежной гидроизоляции на фундаментах под стенами, увеличенных свесов кровли и т. п.).

9. ФОРМОВОЧНЫЙ ГИПС

Формовочный гипс состоит преимущественно из β-полугидрата и отличается от строительного гипса более тонким помолом, большей прочностью и постоянством свойств. По ТУ 21-31-18-76 формовочный гипс в зависимости от тонкости помола, сроков схватывания и прочностных характеристик разделяют на два сорта (табл. 6).

Для получения формовочного гипса применяют гипсовый камень, содержащий не менее 95% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Тепловую обработку порошка гипсового камня обычно осуществляют в варочных котлах с большей продолжительностью цикла, чем при изготовлении строительного гипса, строго поддерживая заданную температуру.

Таблица 6. **Требования к качеству формовочного гипса**

Показатели	1-й сорт	2-й сорт
Тонкость помола—остаток, %, не более на сите:		
№ 02	0,5	1,5
№ 008	1,5	7,5
Сроки схватывания от начала затворения, мин:		
начало, не ранее	8	6
конец, в пределах	15—25	10—25
Прочность, МПа, через 1 сут при:		
сжатии, не менее	7,5	6,5
растяжении, не менее	1,3	1,1
Прочность, МПа, образцов, высушенных до постоянной массы, не менее, при:		
сжатии	16	14,5
растяжении	2,3	2,1
Объемное расширение, %, не более	0,15	0,15

Формовочный гипс применяют для изготовления форм, моделей и изделий в строительной, керамической, машиностроительной и других отраслях промышленности.

10. ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ИЗ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Эти вяжущие получают обжигом при 160—200° С гипсосодержащих природных материалов (гажи, глиногипса и др.) с последующим их помолом.

Обожженный продукт, кроме полуводного гипса, содержит значительное количество глины и других примесей в тонкодисперсном состоянии. Это отражается на свойствах получаемых вяжущих, прочность которых меньше, чем у строительного гипса, но пластичность выше. Их применяют наряду со строительным гипсом для получения кладочных и штукатурных растворов, а также для изготовления строительных изделий. Для производства гипсовых вяжущих используют также отходы промышленности (фосфогипс и др).

11. ГИПСОИЗВЕСТКОВЫЕ СУХИЕ СМЕСИ

Сухие гипсоизвестковые смеси можно готовить не простым смешиванием строительного гипса и извести-пушонки, а путем обжига двуводного гипса за счет тепла гашения молотой негашеной извести. При этом происходит следующая экзотермическая реакция:

$$2\,(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 3CaO = 2\,(CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O) + 3Ca\,(OH)_2 + \\ + 163\ \text{кДж}.$$

Гипсоизвестковую сухую смесь по этому способу изготовляют следующим образом. Гипсовый камень и комовую известь дробят в щековой или молотковой дробилке до кусков размером 5—10 мм, а затем размалывают в шаровой мельнице одновременно или смешивают после раздельного помола в мешалке в соотношении гипс: известь = 1 : 0,6 — 1 : 1 (в зависимости от качества исходных материалов). Материалы измельчают до остатка на сите № 02 не более 10% Полученную смесь направляют в теплоизолированный силос, где осуществляется реакция между известью и двуводным гипсом при 140—160° С.

Гипсоизвестковые смеси при затворении водой схватываются через 10—20 мин. Их применяют для изготовления растворов с прочностью на сжатие до 2—3 МПа и более.

12. АНГИДРИТОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ

Ангидритовый цемент. Ангидритовое вяжущее или ангидритовый цемент, предложенный П. П. Будниковым, состоит преимущественно из нерастворимого ангидрита. Его получают обжигом двуводного гипса при 600—700° С с последующим измельчением продукта в тонкий порошок совместно с различными минеральными активизаторами твердения. Вместо искусственно полученного ангидрита может быть использован природный.

Твердение ангидритовых вяжущих происходит в присутствии сульфатных или щелочных активизаторов. В качестве активизаторов применяют растворимые сульфаты некоторых металлов (Na_2SO_4, $NaHSO_4$, K_2SO_4, $Al_2\,(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и др.), а также вещества, отличающиеся щелочным характером (известь, обожженный доломит, основные гранулированные доменные шлаки, золы от сжигания горючих сланцев, содержащие свободную окись кальция, и др.). В ангидритовый цемент рекомендуется вводить известь в количестве 3—5%, смесь бисульфата или сульфата натрия с железным либо медным купоросом в количестве 0,5—1% каждого. Обожженный доломит вводят в количестве 3—8%, а основной гранулированный доменный шлак — 10—15% (он должен содержать не менее 9% Al_2O_3 и не более 3% MnO) Активизаторы добавляют в ангидритовый цемент обычно при помоле ангидрита; те из них, которые хорошо растворимы в воде, можно вводить с водой затворения.

Гипсовый камень обжигают обычно в шахтных печах с выносными топками или во вращающихся печах. При обжиге в шахтных печах его предварительно измельчают в щековых дробилках до кусков размером 50—100 мм, а во вращающихся — до 30—40 мм.

Выгружаемый из печи ангидрит подвергают тонкому помолу в шаровой мельнице совместно с известью или другим активизатором По СНиП I-В.2-69 ангидритовый цемент следует измельчать до такой степени, чтобы при просеивании через сито № 008 проходило не менее 85% материала.

При производстве ангидритового цемента из природного ангидрита последний лишь сушат при 170—180° С для улучшения его размалываемости.

Твердение этого вяжущего обусловлено образованием двугидрата.

Плотность ангидритового цемента 2,8—2,9 г/см³, объемная масса в рыхлонасыпном состоянии 850—1100, а в уплотненном— 1200—1500 кг/м³. Водопотребность и водоудерживающая способность ангидритового цемента зависят в основном от тонкости его помола Для получения теста нормальной густоты обычно вводят 30—35% воды. По СНиП I-В.2-69 начало схватывания этого цемента должно наступать не ранее 30 мин, а конец должен наступать не позднее 24 ч от момента затворения.

В отличие от низкообжиговых гипсовых вяжущих ангидритовый цемент при твердении в объеме не увеличивается.

Таблица 7. **Требования к показателям прочности ангидритового цемента**

Марка	Предел прочности образца МПа		
	при сжатии		при растяжении, высушенного до постоянной массы
	через 1 сут	высушенного до постоянной массы	
50	2,5	5	0,6
100	7	10	1,2
150	9	1	1,5
200	11	20	2

Ангидритовый цемент не обладает гидравлическими свойствами. Наиболее энергично протекает его твердение в воздушно влажной среде.

После предварительного твердения во влажной среде ангидритовый цемент продолжает набирать прочность в воздушно-сухих условиях. При длительном хранении в воде прочность затвердевшего вяжущего снижается, а при последующем высыхании снова восстанавливается. Водостойкость ангидритового цемента несколько повышается при введении в него доменного шлака в качестве активизатора.

По СНиП I-В.2-69 ангидритовый цемент разделяют на четыре марки: 50, 100, 150 и 200. Марки ангидритового цемента устанавливают по результатам испытаний образцов кубов и восьмерок, изготовленных из раствора жесткой консистенции состава 1 : 3 (по массе) (табл. 7).

При прочих равных условиях прочность тем выше, чем чище сырье и чем тоньше помол цемента. Прочность ангидритового цемента из природного ангидрита обычно ниже прочности вяжущего из ангидрита, полученного обжигом гипсового камня.

Строительные растворы из ангидритового цемента выдерживают без видимого разрушения более 15 циклов замораживания и оттаивания.

Ангидритовый цемент применяют для устройства бесшовных полов и подготовки под линолеум, для изготовления штукатурных и кладочных растворов различных марок, легких бетонов с неорганическими и органическими заполнителями, тяжелых бетонов, а также для получения искусственного мрамора. Конструкции и изделия на основе этого вяжущего нельзя использовать при относительной влажности воздуха более 60—70%.

О т д е л о ч н ы й   а н г и д р и т о в ы й   ц е м е н т. Этот вид вяжущего получается одно- или двукратным обжигом маложелезистого гипсового камня совместно с активизаторами при 600—750° С и последующим тонким его помолом. Сырьем для него служит гипс, содержащий не менее 98,5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и не более 0,05% окиси железа и 0,5% карбонатов.

Отделочный цемент часто получают способом двукратного обжига. Отсортированный от примесей и пустой породы гипс в кусках размером 60—150 мм обжигают при 180—200° С в камерной печи с выносными топками. Полученный полуводный гипс тщательно

сортируют, удаляют из него куски загрязненного и неравномерно обожженного материала и пропитывают раствором алюмокалиевых квасцов. Их берут в количестве 3—4,5% массы гипса и предварительно растворяют в воде, нагретой до 80° С. В этом растворе гипс выдерживают 1—2 ч. Хорошо пропитавшиеся куски вторично обжигают при температуре 650—700 °С в течение 3—4 ч в печах, исключающих загрязнение обжигаемого материала. Следует отметить, что чем выше температура обжига, тем медленнее схватывается и твердеет полученный продукт, но он более прочен. После второго обжига материал измельчают в шаровых мельницах, офутерованных кремнем, с применением фарфоровых шаров. Отделочный ангидритовый цемент размалывают до остатка 0—1% на сите № 02 и не более 5—10% на сите № 008.

Отделочный ангидритовый цемент можно готовить также обжигом двуводного гипса при 600—750° С с последующим затворением измельченного в порошок ангидрита растворами квасцов, буры и других солей из расчета 2—3% сухой соли массы ангидрита. При прочих равных условиях получаемый цемент будет худшего качества, чем цемент двукратного обжига гипса.

Твердение отделочного ангидритового цемента подобно твердению обычного ангидритового цемента.

Свойства отделочного цемента высокого качества характеризуются следующими показателями:

Водопотребность для теста нормальной густоты	37—43%
Начало схватывания, не ранее	1—2 ч
Конец схватывания, не позднее	2—5 »
Предел прочности при растяжении образцов из теста нормальной густоты (при твердении на воздухе) через:	
1 сут	2—2,5 МПа
7 »	3—3,5 »
28 »	3,5—4,5 »
Предел прочности при сжатии через:	
7 сут	20—25 »
28 »	25—35 »

Отделочный ангидритовый цемент имеет белый цвет. Коэффициент его отражения (степень белизны) в порошке не менее 90%. Затвердевший отделочный ангидритовый цемент имеет блестящую поверхность, хорошо шлифуется и полируется.

Отделочный ангидритовый цемент применяют главным образом для декоративных и отделочных работ. Из него готовят отделочные растворы, архитектурно-строительные изделия, а также искусственный мрамор в виде штукатурок и плит. Изделия обычно полируют, покрывают воском или парафином, что придает им блестящую поверхность и защищает от атмосферных воздействий.

В ы с о к о о б ж и г о в ы й   г и п с (э с т р и х - г и п с) — продукт, получаемый обжигом двуводного гипса при 800—1000° С с последующим измельчением. Он состоит в основном из безводного сернокислого кальция и небольшого количества ускорителя твердения — окиси кальция, образующейся в результате термического разложения сульфата или карбоната кальция в обжигаемом материале.

3 Зак. 663

Высокообжиговый гипс (оптимальный состав) должен содержать:
1) нерастворимого ангидрита — 75—85%;
2) окиси кальция свободной или в составе водоразлагаемых основных сульфатов, силикатов, алюминатов и ферритов — 2—4%;
3) полуводного гипса в количестве 8—15%, что соответствует содержанию гидратной воды в продукте 0,5—0,9%;
4) глинистых примесей —не более 7—10%;
5) сернистого кальция —не более 0,1%.

Высокообжиговый гипс повышенного качества получают из сырья, содержащего до 3—4% равномерно распределенных доломитов или известняков, а также до 5—7% глинистых примесей.

Производство этого вяжущего включает: дробление гипсового камня, обжиг в шахтно-полочных или других печах и измельчение остывшего продукта в шаровых или других мельницах до остатка на сите № 02 не более 5%. Расход условного топлива для получения эстрих-гипса в шахтных печах составляет 8—10% массы готового продукта.

Схватывание и твердение высокообжигового гипса при затворении его водой, как и ангидритового цемента, обусловлены образованием двуводного гипса из безводного сернокислого кальция. Скорость гидратации нерастворимого ангидрита резко возрастает в щелочной среде, обусловленной растворением в воде окиси кальция. Скорость гидратации ангидрита в высокообжиговом гипсе возрастает также в присутствии полуводного гипса и сульфатов калия и натрия.

Объемная масса эстрих-гипса в рыхлонасыпном состоянии 900—1100, в уплотненном — 1300—1700 кг/м³. Водопотребность колеблется в пределах 30—35%.

Высокообжиговый гипс — медленно схватывающееся вяжущее. По СНиП I-В.2-69 его схватывание должно наступать не ранее 2 ч от момента затворения; конец схватывания не нормируется.

В зависимости от предела прочности при сжатии кубов размером 7,07 × 7,07 × 7,07 см, изготовленных из теста нормальной густоты и высушенных до постоянной массы, СНиП I-В.2-69 высокообжиговый гипс разделяет на три марки: 100, 150 и 200. Предел прочности при сжатии тщательно уплотненных изделий из теста на этом вяжущем достигает 30 МПа и более. При твердении высокообжиговый гипс должен находиться во влажном состоянии в течение 1—2 мес.

Высокообжиговый гипс применяют для изготовления бесшовных полов и подготовок под линолеум, в растворах для кирпичной кладки и штукатурки, а также для производства изделий из искусственного мрамора.

Глава V
МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

1. КАУСТИЧЕСКИЙ МАГНЕЗИТ

Каустическим магнезитом называется порошок, состоящий в основном из окиси магния и получаемый помолом магнезита, обожженного при 700—800° С.

В отличие от других вяжущих каустический магнезит затворяют не водой, а растворами хлористого или сернокислого магния и в таком виде его называют магнезиальным цементом. Иногда для затворения применяют и другие соли ($ZnCl_2$, $FeSO_4$ и др.).

Сырьем для получения каустического магнезита служит магнезит — горная порода, состоящая преимущественно из углекислой соли магния $MgCO_3$, в кристаллическом или аморфном состоянии. Кристаллический магнезит — минерал серого, белого, иногда желтого цвета (в зависимости от содержания примесей). Кристаллизуется в гексагональной системе; плотность 3,1—3,3 г/см³. Аморфный магнезит представляет собой фарфоровидную массу, большей частью белого цвета. Плотность 2,9—3 г/см³.

СССР богат крупными месторождениями высококачественного магнезита, который широко используется в металлургической, химической и строительной промышленности. Производство каустического магнезита заключается в добыче сырья, его дроблении, обжиге и помоле.

При обжиге магнезита происходит его разложение на MgO и CO_2 по реакции $MgCO_3 = MgO + CO_2$. Реакция разложения карбоната магния эндотермическая с затратой 1440 кДж тепла на 1 кг $MgCO_3$ или 3030 кДж на 1 кг MgO. Разложение $MgCO_3$ начинается примерно при 400° С, но протекает достаточно полно лишь при 600—650° С.

При увеличении температуры обжига сверх 800° С окись магния постепенно уплотняется и приобретает крупнокристаллическое строение. В таком виде MgO называется периклазом, он почти не взаимодействует с водой. Кроме того, при температурах 850—900° С начинает разлагаться углекислый кальций (почти всегда присутствующий в сырье) с образованием окиси кальция. При затворении каустического магнезита хлористым магнием окись кальция реагирует с ним и образуется хлористый кальций, повышающий гигроскопичность изделий и ухудшающий их долговечность.

Нормально обожженный каустический магнезит имеет плотность 3,1—3,4 г/см³. При недожоге плотность каустического магнезита ниже 3,1, а при пережоге — выше 3,4 г/см³ вследствие наличия в нем периклаза с плотностью 3,7 г/см³.

Для обжига магнезита применяют различные печи, наибольшее распространение получили шахтные с выносными топками, а также вращающиеся. Обожженный магнезит размалывают в шаровых и других мельницах. Каустический магнезит измельчают до остатка на сите № 02 не более 5%, а на сите № 008 — не более 25%.

Готовое вяжущее обычно упаковывают в металлические барабаны, чтобы предотвратить его гидратацию.

При производстве каустических магнезита и доломита необходимы мероприятия по технике безопасности и охране труда (см. далее).

Затворители для каустического магнезита. При затворении водой каустический магнезит твердеет медленно, достигая при этом сравнительно небольшой прочности. При затворении же растворами хлористого магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или сернокислого магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ скорость твердения резко возрастает.

Концентрацию раствора хлористого магния берут в пределах 12—30° по Боме, а сернокислого магния — 15—20°. Чем она больше, тем медленнее схватывается вяжущее, но тем выше конечная прочность получаемого затвердевшего камня. Увеличение концентрации раствора сверх указанных значений приводит к появлению на изделиях трещин с выделением избытка солей в виде налета кристаллов на поверхности.

Соотношение между компонентами по массе при затворении хлористым магнием принимают в пределах MgO 62—67% и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 38—33% (в пересчете на активную окись магния, содержащуюся в каустическом магнезите примерно в количестве около 85% его массы, и на твердый шестиводный хлористый магний). При применении раствора сернокислого магния обычно берут MgO 80—84% и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 16—20%, считая на обезвоженный $MgSO_4$.

Строительные изделия, изготовленные на каустическом магнезите с применением хлористого магния, характеризуются гигроскопичностью; при повышенном содержании в них хлористого магния могут давать выцветы. Для уменьшения гигроскопичности и увеличения водостойкости изделий в бетонную или растворную смесь вводят иногда вместе с хлористым магнием железный купорос $FeSO_4$, заменяя им до 50% раствора хлористого магния. Железный купорос ускоряет также схватывание вяжущего и уменьшает возможность образования выцветов.

Твердение каустического магнезита. Схватывание и твердение каустического магнезита обусловлено гидратацией окиси магния. При затворении каустического магнезита водой начинается медленное взаимодействие последней с окисью магния по реакции $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$. При затворении же этого материала водным раствором хлористого или сернокислого магния скорость взаимодействия окиси магния с водой резко возрастает вследствие повышенной ее растворимости в указанных растворах.

По теории А. А. Байкова, в этом случае первоначально растворяется MgO. Когда раствор окажется насыщенным по отношению к окиси магния, вода начинает реагировать с ней, прямо присоединяясь к ее частичкам, находящимся в твердой фазе, т. е. без предварительного перехода в раствор. Образующийся при этом гидрат окиси магния, выделяясь на поверхности частичек каустического магнезита в виде гелевидных масс, связывает их. Гелевидные продукты гидратации вследствие испарения воды и гидратации внутренних непрореагировавших слоев частичек каустического магнезита уплотняются, происходит их перекристализация при одновременном затвердевании всей системы.

По В. В. Шелягину, при твердении каустического магнезита происходит взаимодействие между окисью магния и хлористым магнием, причем образуются оксихлорид магния $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а также гидрат окиси магния.

Свойства каустического магнезита. Магнезиальное вяжущее из каустического магнезита, затворяемого растворами солей магния, является воздушным вяжущим веществом. В воде или влажной атмосфере прочность затвердевшего материала резко падает.

Объемная масса в рыхлонасыпанном состоянии 700—850 кг/м^3; уменьшается с увеличением тонкости помола вяжущего.

Сроки схватывания каустического магнезита в основном зависят от температуры обжига и тонкости его помола. Пережог и грубый помол замедляют, а более тонкий помол и недожог ускоряют процесс схватывания каустического магнезита. Обычно начало схватывания его наступает не ранее 20 мин, а конец схватывания — не позднее 6 ч от начала затворения.

Прочность. Каустический магнезит является быстротвердеющим вяжущим веществом, обладающим высокой конечной прочностью. Магнезиальный цемент, затворенный водным раствором хлористого магния с плотностью 1,2 г/см^3, через 1 сут твердения

на воздухе имеет прочность на растяжение не менее 1,5 МПа, а через 28 сут — 3,5—4,5 МПа; прочность на сжатие до 30—50 МПа и более. Образцы их жесткого трамбованного раствора на этом цементе состава 1 : 3 по массе через 28 сут воздушного твердения имеют прочность на сжатие 40—60 МПа; при хорошем качестве сырьевых материалов прочность таких образцов может достигать 80—100 МПа.

Обычно через сутки прочность растворов и бетонов достигает 35—50%, а через 7 сут — 60—90% наибольшего значения, получаемого при твердении в воздушной среде при обычных температурах.

В отличие от других вяжущих веществ каустический магнезит дает высококачественные растворы и бетоны не только с минеральными, но и с органическими заполнителями (опилки, стружка, костра и др.), придавая последним высокую стойкость против гниения. При испытании трамбованных образцов, состоящих из 3 ч. по массе каустического магнезита и 1 ч. опилок, прочность при растяжении достигает 3—3,5, а при сжатии — 40—50 МПа.

Деформации при твердении. Образцы из полупластичной смеси каустического магнезита, древесных опилок и раствора хлористого магния (при соотношении магнезита и заполнителя около 3 : 1) при твердении в воздушной среде в течение 1—4 сут обычно расширяются на 0,5—1 мм/м, а затем на 28—50-е сутки дают усадку. При этом усадка может быть больше набухания и достигать 1—1,5 мм/м и выше. Во всяком случае, нежелательно, чтобы показатели набухания и усадки превышали соответственно 1,5 и 2 мм/м. Набухание изделий резко усиливается при росте относительной влажности воздуха в помещении до 75—85% и выше. Выдерживание же при влажности 90—95% приводит к увеличению показателей набухания в несколько раз.

Старение магнезита при длительном лежании (2—3 мес) сопровождается резким увеличением потерь при прокаливании вследствие поглощения паров воды и углекислоты из воздуха. При этом показатели набухания и усадки резко возрастают со всеми отрицательными последствиями для качества изделий, бесшовных полов и т. п.

Магнезиальный цемент в строительстве применяют:

для устройства теплых бесшовных так называемых ксилолитовых полов (ксилолит по гречески дерево—камень), основным заполнителем в которых служат древесные опилки; эти полы относительно мало теплопроводны, мало истираются, гигиеничны, негорючи и долговечны;

для изготовления ксилолитовых плиток, ступеней и т. д.;

для производства теплоизоляционных фибролитовых плит, получаемых формованием из смеси органических заполнителей (стружка, костра и др.) и каустического магнезита, затворяемого раствором соли магния;

для изготовления различных теплоизоляционных материалов (пеномагнезита и газомагнезита).

По некоторым зарубежным нормам к ксилолитовым полам в производственных помещениях предъявляются следующие требования. Объемная масса ксилолита не должна превышать 1,6 кг/л, а прочность при изгибе должна быть не ниже 6 МПа и на сжатие — 225 МПа (через 28 сут твердения). Для полов в жилых помещениях объемная масса ксилолита не должна превышать 1,4 кг/л.

2. КАУСТИЧЕСКИЙ ДОЛОМИТ

Каустическим доломитом называется порошок, состоящий из окиси магния и углекислого кальция и получаемый помолом доломита, обожженного при 600—700° С. В каустическом доломите содержатся обычно глинистые и песчаные примеси и небольшие количества свободной окиси кальция (1—2%).

Доломит — двойная углекислая соль магния и кальция ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) — слагает горные породы осадочного происхождения. Плотность доломита 2,85—2,95 г/см³, твердость по 10-балльной шкале 3,5—4,5. Чистый доломит — белого цвета, но чаще встречается окрашенный в желтые и буроватые цвета железистыми и глинистыми примесями. В СССР довольно часто встречаются месторождения доломитов, сопутствующие отложениям известняков. Обычно доломиты содержат около 20% MgO, около 30% CaO и около 45% CO_2. В природе доломит встречается значительно чаще, чем магнезит.

Обжигая доломиты при разных температурах, можно получать следующие материалы:

каустический доломит, состоящий из MgO и $CaCO_3$ и получаемый при 650-750° С с последующим измельчением;

доломитовый цемент, состоящий из MgO, CaO и $CaCO_3$ и получаемый обжигом при 750—850° С с последующим измельчением в тонкий порошок; он затворяется водой; по показателям прочности при сжатии трамбованных образцов из раствора 1 : 3 через 28 сут твердения на воздухе этот цемент характеризуется марками 25—50;

доломитовую известь, состоящую из окисей магния и кальция и получаемую обжигом при 900—950° С.

Доломит, обжигаемый до спекания при 1400—1500° С, применяют в качестве огнеупорного материала; он не взаимодействует с водой и поэтому не обладает вяжущими свойствами.

Каустический доломит должен содержать не менее 15% окиси магния и не более 2,5% свободной окиси кальция, а значение потерь при прокаливании должно быть в пределах 30—35%. Его качество определяется содержанием окиси магния и температурой обжига.

Производство каустического доломита принципиально не отличается от производства каустического магнезита. Доломит в заводских условиях обжигают при температуре 650—750° С, чаще в шахтных печах с выносными топками; используются и вращающиеся печи.

Помол обожженного каустического доломита, как и магнезита, осуществляют в шаровых и других мельницах, работающих с сепараторами. При затворении каустического доломита растворами солей магния окись кальция реагирует с ними, образуя хлористый или сернокислый кальций, что отрицательно отражается на качестве затвердевшего каустического доломита.

Каустический доломит, как и каустический магнезит, должен измельчаться до остатка на сите № 02 не более 5%, а на сите № 008 не более 25%. Однако его вяжущие свойства значительно улучшаются при более тонком помоле. Каустический доломит затворяют водными растворами солей хлористого и сернокислого магния обычно той же концентрации, что и каустический магнезит. Схватывание и твердение каустических доломита и магнезита обусловлено в основном гидратацией MgO и образованием оксихлорида магния или других основных солей.

Свойства каустического доломита. Плотность каустического доломита находится в пределах 2,78 — 2,85 г/см³. Ее повышение указывает на появление в каустическом доломите значительного количества свободной окиси кальция.

Объемная масса в рыхлонасыпанном состоянии зависит от тонкости помола и составляет в среднем 1050—1100 кг/м³.

Сроки схватывания. Начало схватывания при комнатной температуре наступает через 3—10 ч, а конец через 8—20 ч после затворения.

Равномерность изменения объема. Каустический доломит, обожженный при температуре ниже температуры диссоциации $CaCO_3$, характеризуется равномерным изменением объема. Неравномерность наблюдается лишь при наличии в нем 2—2,5% свободной окиси кальция и при неправильно выбранном соотношении между $MgO—MgCl_2$ и водой. В этом случае появляются трещины и цементный камень разрушается.

Прочность. Каустический доломит характеризуется меньшей прочностью, чем каустический магнезит. Прочность на растяжение трамбованных восьмерок из чистого каустического доломита достигает через 7 сут 1—1,5, а через 28 сут — 2,5—3 МПа; предел прочности при сжатии 15—20 МПа. Образцы из трамбованного раствора состава 1 : 3 по массе на этом вяжущем через 28 сут воздушного твердения имеют предел прочности при сжатии 10—30 МПа.

Затвердевший каустический доломит, как и магнезит, разрушается в воде вследствие вымывания из него растворимых солей ($MgCl_2$ и др.).

Каустический доломит наравне с каустическим магнезитом применяют для изготовления ксилолита, фибролита, теплоизоляционных материалов и т. п.

Глава VI

ИЗВЕСТЬ СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Строительной воздушной известью называется продукт, получаемый из известковых и известково-магнезиальных карбонатных пород обжигом их до возможно полного удаления углекислоты и состоящий преимущественно из окиси кальция. Содержание примесей глины, кварцевого песка и т. п. в карбонатных породах не должно превышать 6—8%. При большем количестве этих примесей в результате обжига получают гидравлическую известь.

Воздушная известь относится к классу воздушных вяжущих: при обычных температурах и без добавок пуццолановых веществ твердеет лишь в воздушной среде.

Различают следующие виды воздушной извести: известь негашеную комовую; известь негашеную молотую; известь гидратную (пушонку); известковое тесто.

Известь негашеная комовая представляет собой смесь кусков различной величины. По химическому составу она почти полностью состоит из свободных окисей кальция и магния с преимущественным содержанием окиси кальция. В небольшом количестве в ней могут присутствовать неразложившийся карбонат кальция, а также силикаты, алюминаты и ферриты кальция и магния, образовавшиеся во время обжига при взаимодействии глины и кварцевого песка с окисями кальция и магния.

Известь негашеная молотая — порошковидный продукт тонкого измельчения комовой извести. По химическому составу она подобна комовой извести, из которой получена.

Гидратная известь — высокодисперсный сухой порошок, получаемый гашением комовой или молотой негашеной извести соответствующим количеством жидкой или парообразной воды, обеспечивающим переход окисей кальция и магния в их гидраты. Гидратная известь состоит преимущественно из гидрата окиси кальция $Ca(OH)_2$, а также гидрата окиси магния $Mg(OH)_2$ и небольшого количества примесей (как правило, карбоната кальция).

Известковое тесто — продукт, получаемый гашением комовой или молотой негашеной извести водой в количестве, обеспечивающем переход окисей кальция и магния в их гидраты $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ и образование пластичной тестообразной массы. Выдержанное тесто содержит обычно 50—55% гидратов окисей кальция и магния и 50—45% механически и адсорбционно связанной воды.

Магнезия MgO содержится обычно в карбонатных породах в широких пределах—от 0,5—3 до 10—20% и более. Присутствуя в извести в количестве до 5—8%, она относительно мало влияет на свойства продукта. При повышенном содержании магнезии известь приобретает слабые гидравлические свойства, что должно учитываться при длительном хранении известкового теста. В зависимости от содержания окиси магния различают следующие виды воздушной извести: кальциевую — MgO не более 5%, магнезиальную — MgO от 5 до 20% и доломитовую — MgO от 20 до 40%.

Качество воздушной извести оценивается по разным показателям, основным из которых является содержание в ней свободных окисей кальция и магния (активность извести). Чем выше их содержание, тем выше качество извести.

По ГОСТ 9179—77 в зависимости от суммарного количества окисей кальция и магния известь делят на три сорта. В негашеной кальциевой извести 1-го сорта активных оки-

сей кальция и магния должно быть не менее 90%, 2-го сорта — не менее 80% и 3-го сорта — не менее 70%. В магнезиальной и доломитовой извести количество свободных окисей кальция и магния должно быть: в 1-м сорте не менее 85%, во 2-м сорте не менее 75% и в 3-м сорте не менее 65%.

Известь, предназначенная для производства автоклавных изделий, не должна содержать более 5% окиси магния. Активность высококачественных сортов маломагнезиальных известей достигает 93—97%.

Негашеная комовая и молотая известь оценивается также по содержанию в них углекислоты и потерям при прокаливании при 950—1000° С в течение 30 мин.

Важным показателем строительных свойств воздушной извести является выход теста. Он определяется количеством известкового теста в литрах, получаемого при гашении 1 кг извести. Чем выше выход теста, тем оно пластичнее и тем больше его пескоемкость, т. е. тем больше песка оно может принять при изготовлении удобообрабатываемых пластичных растворов. Высококачественные сорта извести при правильном гашении характеризуются выходом теста в 2,5—3,5 л и больше. Такие извести называют жирными. Известь с меньшим выходом теста считают «тощей».

Кроме того, в соответствии с ГОСТ 9179—77 извести различают по скорости гашения. К быстрогасящимся относятся извести со скоростью гашения не более 8 мин, к среднегасящимся — не более 25 мин, к медленногасящимся — более 25 мин. За скорость гашения принимается время от момента смешивания порошка извести с водой до момента достижения максимальной температуры и начала ее снижения.

К молотой негашеной извести предъявляются требования не только по суммарному содержанию свободных окисей кальция и магния, но и по тонкости измельчения.

Основным показателем гидратной извести (пушонки), а также известкового теста является содержание в них активных окисей кальция и магния. По этому признаку эти виды извести делят на два сорта: минимально допустимое содержание активных CaO и MgO в высушенном продукте 1-го сорта — 67%, 2-го сорта — 60%.

В молотую негашеную известь, а также в гидратную известь допускается вводить тонкоизмельченные минеральные добавки (доменные и топливные шлаки, золы, вулканические породы, кварцевые пески, трепел и т. п.) в таком количестве, чтобы содержание $CaO + MgO$ в кальциевой негашеной извести 1-го сорта было не менее 65%, а 2-го сор-

та — 55%. При введении тех же добавок в гидратную известь активность должна быть не менее 50 (1-й сорт) и 40% (2-й сорт).

Влажность гидратной извести не должна быть более 5%. Воздушная известь 1-го сорта без добавок со знаком качества должна отвечать дополнительным требованиям, в частности коэффициент вариации по содержанию активных CaO и MgO не должен быть более 3%. Содержание же активных CaO и MgO в гидратной извести должно быть не менее 70%, а влажность должна быть не более 4%. При поставке извести, аттестованной Знаком качества, в паспорте и ярлыке должно быть нанесено изображение государственного Знака качества по ГОСТ 1.9—67.

Определение физико-механических свойств и химический анализ всех видов извести производят по ГОСТ 22688—77.

2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Исходными материалами для производства воздушной извести являются многие разновидности известково-магнезиальных карбонатных пород (известняки, мел, доломитизированные известняки, доломиты и др.). Все они относятся к осадочным породам и широко распространены на территории нашей страны. В состав известняков входят углекислый кальций $CaCO_3$ и небольшое количество различных примесей (глина, кварцевый песок, доломит, пирит, гипс и др.).

Теоретически карбонат кальция состоит из 56% CaO и 44% CO_2. Он встречается в виде двух минералов — кальцита и арагонита.

Кальцит или известковый шпат кристаллизуется в гексагональной системе. Его кристаллы имеют форму ромбоэдров. Плотность кальцита 2,6—2,8 г/см^3; твердость по десятибалльной шкале (шкала Мооса) — 3. Кальцит хорошо растворяется при обычной температуре в слабой соляной кислоте с выделением углекислого газа. Доломит при таких условиях не разлагается (этим пользуются при определении вида горных пород).

Арагонит — менее распространенный минерал, кристаллизуется в ромбической системе. Его плотность 2,9—3 г/см^3, твердость 3,5—4. При нагревании до температуры 300—400° С арагонит превращается в кальцит, рассыпаясь в порошок.

В доломитизированных известняках в качестве примеси присутствует доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Теоретически доломит состоит из 54,27% $CaCO_3$ и 45,73% $MgCO_3$ или 30,41% CaO, 21,87% MgO и 47,72% CO_2. Плотность доломита 2,85—2,95 г/см^3. Доломитовые породы почти нацело слагаются минералом доломитом с тем или иным содержанием глинистых, песчаных, железистых и тому подобных примесей.

Чистые известково-магнезиальные породы — белого цвета, однако они часто бывают окрашены примесями окислов железа в желтоватые, красноватые, бурые и тому подобные тона, а углистыми примесями — в серые и даже черные цвета. Количество и вид примесей к карбонатным породам, размеры частиц примесей, а также равномерность распределения их в основной массе в большой степени отражаются на технологии производства извести, выборе печей для обжига, оптимальной температуре и продолжительности обжига, а также на свойствах получаемого продукта.

Обычно чистые и плотные известняки обжигаются при температурах до 1100—1250° С. Чем больше карбонатная порода содержит примесей доломита, глины, песка и т. п., тем ниже должна быть оптимальная температура обжига (900—1150° С) для получения мягкообожженной извести. Такая известь хорошо гасится водой и дает тесто с высокими пластичными свойствами.

Раньше считали, что высококачественную известь можно получать только из чистых известняков с малым содержанием примесей (до 2—3%). Новые исследования показали, что из известняков со значительным количеством примесей глины и тонкодисперсного кварцевого песка (до 5—7%), равномерно распределенных в общей массе, при правильном ведении обжига также можно получать известь, дающую при гашении высокий выход пластичного теста. При этом лучшую по качеству известь получают из пород, в которых равномерно распределенные примеси присутствуют в виде частичек размером до 1 мкм.

Примеси гипса нежелательны. При содержании в извести даже около 0,5—1% гипс сильно снижает пластичность известкового теста. Значительно влияют на свойства извести железистые примеси (особенно пирита), которые уже при температрах 1200° С и более вызывают образование в процессе обжига легкоплавких эвтектик, способствующих интенсивному росту крупных кристаллов окиси кальция, медленно реагирующих с водой при гашении извести и вызывающих явления, связанные с понятием «пережог».

Таблица 8. **Примерная классификация сырья для производства известковых вяжущих веществ**

Сырье	Содержание, %			Получаемая известь
	$CaCO_3$	$MgCO_3$	глинистые примеси	
Известняк:				
чистый	95—100	0—3	0—2,5	Маломагнезиальная жирная
обычный	87—95	0—3	3—8	Маломагнезиальная тощая
мергелистый	75—90	0—5	8—25	Гидравлическая
доломитизированный	75—90	5—20	0—8	Магнезиальная
Доломит	55—75	25—45	0—8	Доломитовая
Доломитизированный мергелистый известняк	50—70	5—25	8—30	Магнезиальная гидравлическая

Физико-механические свойства пород также отражаются на технологии извести. Для обжига в высоких шахтных печах пригодны лишь те породы, которые характеризуются значительной механической прочностью (прочность на сжатие не менее 20—30 МПа); куски породы должны быть однородными, неслоистыми; они не должны рассыпаться и распадаться на более мелкие части во время нагревания, обжига и охлаждения.

Рассыпаться во время обжига склонны крупнокристаллические известняки, состоящие из кристаллов кальцита размерами 1—3 мм. Мягкие разновидности известково-магнезиальных пород (мел и т. п.) надо обжигать в печах, в которых материал не подвергается сильному измельчению (вращающиеся и др.).

Известково-магнезиальные породы в зависимости от их химического состава являются сырьем для производства не только воздушной, но и гидравлической извести, а также портландцемента. В табл. 8 приведена примерная классификация известково-магнезиальных горных пород, применяемых для производства воздушной и гидравлической извести, а также их разновидностей.

По ОСТ 21-27-76 в зависимости от химического состава карбонатные породы делят на семь классов: А, Б, В, Г, Д, Е, Ж (табл. 9).

Для производства воздушной извести применяют следующие виды известково-магнезиальных карбонатных по-

Таблица 9. **Требования к химическому составу известняков для производства известковых вяжущих**

Компоненты	Содержание, %						
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
$CaCO_3$, не менее	92	86	77	72	52	47	72
$MgCO_3$, не более	5	6	20	20	45	45	8
Глинистые примеси (SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3), не более	3	8	3	8	3	8	20

род: зернисто-кристаллический мраморовидный известняк; плотный кристаллический известняк; землисто-рыхлый известняк (или мел); известковый туф; известняк-ракушечник; оолитовый известняк; доломитизированный известняк; доломит.

Мрамор по химическому составу ($CaCO_3$ или $CaCO_3$ + + $MgCO_3$) — наиболее чистое сырье, однако в связи с высокими декоративными свойствами он используется в качестве отделочного материала, и поэтому в производстве извести, за редким исключением, не применяется.

Плотные известняки имеют мелкозернистую кристаллическую структуру, содержат обычно небольшое количество примесей и отличаются высокой прочностью. Плотные известняки наиболее широко используются для получения извести.

Мел — мягкая рыхлая горная порода, легко рассыпающаяся на мелкие куски. Его обычно обжигают лишь во вращающихся печах, так как при обжиге в шахтных печах он легко крошится, что нарушает процесс обжига.

Известняковый туф отличается ноздреватым строением и большой пористостью; иногда его используют для производства извести во вращающихся и шахтных печах (в зависимости от прочности).

Известняк-ракушечник состоит из раковин, сцементированных углекислым кальцием. Представляет собой малопрочную горную породу, поэтому редко применяется для изготовления извести.

Оолитовый известняк — горная порода, состоящая из отдельных шариков карбоната кальция, сцементированных тем же веществом.

Доломитизированные известняки и доломиты по своим физико-механическим свойствам сходны с плотными из-

Таблица 10. **Химический состав известняков, используемых в производстве извести**

Месторождение	Содержание, %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	п. п. п.
Щуровское (известняк)	0,42	0,25	0,17	55,32	0,5	43,77
Яшкинское (известняк)	1,36	0,6		55,66	0,33	42,03
Угловское (известняк)	2,17	0,32		54,37	0,25	42,89
Елецкое (известняк)	3,16	1,27	0,7	52,98	0,42	41,62
Краматорское (мел)	1,64	0,62	0,17	54,39	0,12	43,7
Брянское (мел)	1	0,9		53,4	0,48	43,56
Подольское (доломитизированный известняк)	1,27	0,78	1,33	43,25	9,27	43,64

вестняками. Иногда доломиты залегают в природе в виде рыхлых скоплений.

Объемная масса плотных известняков составляет 2400—2800, мела — 1400—2400 кг/м³. Влажность известняков колеблется в пределах 3—10, а мела — 15—25%.

Широкое распространение карбонатных горных пород способствует развитию производства извести почти во всех экономических районах страны. В табл. 10 приведен химический состав известняков некоторых месторождений, используемых для производства воздушной извести.

Сырьем для производства воздушной извести могут служить не только специально добываемые для этой цели карбонатные породы, но и отходы при добыче известняков для нужд металлургической, химической, строительной и других отраслей промышленности. Наконец, для этой цели в ряде случаев используются побочные продукты в виде дисперсного карбоната кальция или гидрата окиси кальция (карбонатные отходы сахарного и содового производства, гидратная известь от производства ацетилена и др.).

3. НЕГАШЕНАЯ ИЗВЕСТЬ (КОМОВАЯ)

Производство комовой негашеной извести состоит из следующих основных операций: добычи и подготовки известняка, подготовки топлива и обжига известняка.

Известняки добывают обычно открытым способом в карьерах после удаления верхних покрывающих (растительного и др.) непродуктивных слоев. Плотные известково-магнезиальные породы взрывают. Для этого вначале с помощью станков ударно-вращательного бурения (при твердых породах) или вращательного бурения (при породах средней прочности) бурят скважины диаметром 105—150 мм, глубиной 5—8 м и более на расстоянии 3,5—4,5 м одну от другой. В них закладывают надлежащее количество взрывчатого вещества (игданита, аммонита) в зависимости от прочности породы, мощности пласта и требуемых габаритов камня.

Наблюдающаяся иногда неоднородность залегания известняков в месторождениях (по химическому составу, прочности, плотности и т. п.) обусловливает необходимость выборочной разработки полезной породы. Выборочная добыча известняка повышает стоимость продукта, поэтому при определении технической и экономической целесообразности разработки тех или иных месторождений известняков необходимы тщательные геологоразведочные изыскания, чтобы можно было комплексно использовать всю горную массу.

Полученную массу известняка в виде крупных и мелких кусков погружают в транспортные средства обычно одноковшовым экскаватором. В зависимости от расстояния между карьером и заводом известняк доставляют на завод ленточными конвейерами, автосамосвалами, железнодорожным и водным транспортом.

Высококачественную известь можно получить только при обжиге карбонатной породы в виде кусков, мало различающихся по размерам. При обжиге материала в кусках разного размера получается неравномерно обожженная известь (мелочь оказывается частично или полностью пережженной, сердцевина крупных кусков — необожженной). Кроме того, при загрузке шахтных печей кусками разного размера значительно увеличивается степень заполнения печи, а следовательно, уменьшается газопроницаемость материала, что затрудняет обжиг. Поэтому перед обжигом известняк соответствующим образом подготавливают: его сортируют по размеру кусков и, если необходимо, более крупные негабаритные куски дробят.

В шахтных печах наиболее целесообразно обжигать известняк раздельно по фракциям 40—80, 80—120 мм в поперечнике, а во вращающихся печах — 5—20 и 20—40 мм.

Так как размеры глыб добытой горной породы нередко достигают 500—800 мм и более, то возникает необходимость дробления их и сортировки всей полученной после дробле-

ния массы на нужные фракции. Это осуществляется на дробильно-сортировочных установках, работающих по открытому или замкнутому циклу с использованием щековых конусных и другого типа дробилок. Дробить и сортировать известняк целесообразно непосредственно на карьере и доставлять на завод лишь рабочие фракции.

Обжиг является основной технологической операцией в производстве воздушной извести. При этом протекает ряд сложных физико-химических процессов, определяющих качество продукта. Целью обжига являются:

1) возможно полное разложение (диссоциация) $CaCO_3$ и $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ на CaO, MgO и CO_2;

2) получение высококачественного продукта с оптимальной микроструктурой частичек и их пор.

Если в сырье есть глинистые и песчаные примеси, то во время обжига между ними и карбонатами происходят также реакции с образованием силикатов, алюминатов и ферритов кальция и магния.

Реакция разложения (декарбонизация) основного компонента известняка — углекислого кальция — идет по схеме $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$. Теоретически на декарбонизацию 1 моля $CaCO_3$ (100 г) расходуется 179 кДж, или 1790 кДж на 1 кг $CaCO_3$. В пересчете на 1 кг получаемой при этом окиси кальция CaO затраты равны 3190 кДж.

Процесс диссоциации углекислого кальция — обратимая реакция; ее направление зависит от температуры и парциального давления углекислого газа CO_2 в среде, в которой находится диссоциирующийся карбонат кальция.

Так как CaO и $CaCO_3$ являются твердыми веществами и их концентрации в единице объема постоянны, константа диссоциации $K_{дис} = C_{CO_2}$. Для газа его концентрацию можно выражать через парциальное давление, и тогда $K_{дис} = P_{CO_2}$. Следовательно, динамическое равновесие в рассматриваемой системе устанавливается при определенном, постоянном для каждой данной температуры давлении P_{CO_2} и не зависит ни от количества карбоната кальция, ни от количества окиси кальция, находящихся в системе. Это равновесное давление P_{CO_2} называется давлением диссоциации или упругостью диссоциации. На рис. 11 приведена ее зависимость от температуры.

Диссоциация углекислого кальция возможна лишь при условии, если давление диссоциации будет больше парциального давления CO_2 в окружающей среде. При обычной температуре разложение $CaCO_3$ невозможно, поскольку давление диссоциации ничтожно. Установлено, что лишь

при температуре 600° С в среде, лишенной углекислого газа (в вакууме), начинается диссоциация углекислого кальция, причем она протекает очень медленно. При дальнейшем повышении температуры диссоциация $CaCO_3$ ускоряется.

При 880° С давление (упругость) диссоциации достигает 0,1 МПа. При этой температуре (ее иногда называют

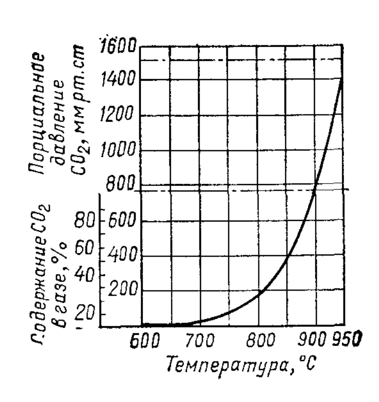


Рис. 11. Зависимость между температурой разложения углекислого кальция и парциальным давлением углекислого газа в окружающей среде

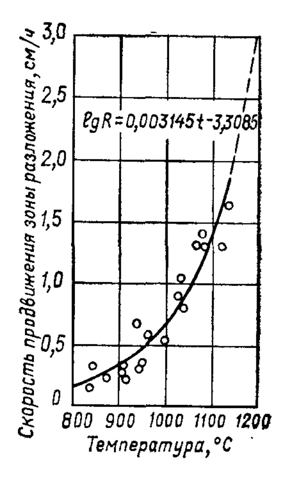


Рис. 12. Скорость продвижения зоны разложения известняка в зависимости от температуры

температурой разложения) давление двуокиси углерода при диссоциации превосходит внешнее атмосферное давление, поэтому разложение карбоната кальция в открытом сосуде протекает интенсивно. Это явление условно можно сравнить с интенсивным выделением пара из кипящей жидкости.

При температуре больше 900° С повышение ее на каждые 100° С ускоряет декарбонизацию известняка примерно в 30 раз. Практически в печах декарбонизация начинается при температуре на поверхности кусков около 850° С при содержании CO_2 в отходящих газах около 40—45%. Скорость декарбонизации известняка при обжиге зависит также от размеров обжигаемых кусков и их физических свойств.

Разложение $CaCO_3$ происходит не сразу во всей массе куска, а начинается с его поверхности и постепенно прони-

кает к внутренним его частям. Скорость передвижения зоны диссоциации внутрь куска увеличивается с повышением температуры обжига (рис. 12). В частности, при температуре 800° С скорость перемещения зоны диссоциации составляет примерно 2 мм, а при 1100° С — 14 мм в 1 ч, т. е. идет в 7 раз быстрее, чем при 800° С.

По мере передвижения зоны диссоциации в глубь кусков скорость разложения $CaCO_3$ уменьшается. Объясняется это ростом сопротивления передаче тепла и замедлением диффузии углекислого газа через все увеличивающийся слой обожженного материала в окружающее печное пространство.

При обжиге известняка в виде кусков мелких и средней величины производительность печи обычно зависит от интенсивности передачи тепла от газов к поверхности кусков. При крупных кусках она обусловливается преимущественно теплопроводностью обожженного материала. Поэтому при обжиге известняка в крупных кусках (12—15 см и более) приходится увеличивать температуру печных газов, чтобы интенсифицировать передачу тепла к внутренним слоям материала. Однако чрезмерное увеличение температуры обжига и длительное ее воздействие на уже образовавшуюся известь во внешних зонах куска отрицательно влияет на качество продукта.

Качество строительной воздушной извести зависит не только от содержания в ней свободных окисей кальция и магния, но и от микроструктуры продукта, определяемой:

величиной и формой кристаллов CaO и MgO;

величиной пор и распределением их в массе вещества.

При плотности кальцита, основного компонента известняка, 2,72 г/см³ 1 г вещества занимает объем 1 : 2,72 = = 0,36 см³. Из 1 г кальцита при обжиге образуется 0,56 г окиси кальция, которая при плотности 3,4 г/см³ занимает объем 0,56 : 3,4 = 0,16 см³, т. е. в 2,25 раза меньше, чем исходный кальцит. Если предположить при этом, что окись кальция равномерно распределится в объеме исходного кальцита и займет половину этого объема, то другая половина будет представлена порами различного размера, пронизывающими массу извести.

В действительности объем известняков различных месторождений в зависимости от их химического и петрографического состава, плотности, микроструктуры, а также условий обжига изменяется по-разному. Обычно при низких температурах обжига (850—900° С) куски извести из известняков различных месторождений лишь немного уменьшаются в объеме, хотя наблюдается иногда некоторое его увеличение. При повышении температуры обжига до 1000 и особенно до 1200—1300 °С объем обычно значительно уменьшается. Исключения наблюдаются редко. Считают (однако это не всегда подтверждается), что увеличение объема извести при обжиге связано с наличием в известняке примесей щелочных (натриевых) соединений.

Естественно, что уменьшение объема сопровождается уменьшением общей пористости кусков и увеличением их объемной массы. Если объемная масса извести, полученной обжигом при 850—900° С, достигает 1,4—1,6 г/см³, то для извести, обожженной при 1100—1200° С, она повышается до 1,5—2,5 г/см³ и более (в куске). Характерно при этом, что плотность чистой окиси кальция, по данным Б. Н. Виноградова, практически не зависит от температуры обжига в пределах 650—1500° С и равна 3,43 г/см³. При обжиге идет быстрая перестройка тригональной кристаллической решетки кальцита в кубическую окиси кальция.

Декарбонизация известняков при низких температурах (800—850° С) приводит к образованию окиси кальция в виде массы губчатой структуры, сложенной из кристаллитов размером около 0,2—0,3 мкм и пронизанной тончайшими капиллярами диаметром около 80 Å.

Удельная поверхность такой извести, по исследованиям Гауля и Рааля, достигающая порядка 50 м²/г, должна бы предопределять высокую реакционную способность продукта при взаимодействии с водой. Однако этого не наблюдается, по-видимому, потому, что проникновение воды через узкие поры в массу окиси кальция затруднено. Как влияет форма кристаллитов окиси кальция на технические свойства извести, до сих пор не изучено.

Повышение температуры обжига до 900 и особенно до 1000° С обусловливает рост кристаллов окиси кальция до 0,5—2 мкм и значительное уменьшение удельной поверхности — до 4—5 м²/г, что должно бы отрицательно отражаться на реакционной способности продукта. Но одновременное возникновение крупных пор в массе материала создает предпосылки к быстрому проникновению в него воды и энергичному их взаимодействию. Наиболее энергичным взаимодействием характеризуется известь, полученная обжигом известняка при температурах около 900° С. Обжиг при более высоких температурах приводит к дальнейшему росту кристаллов окиси кальция — до 3; 5—10 мкм и уменьшению удельной поверхности, усадке материала и понижению скорости взаимодействия его с водой.

Наконец, обжиг при температурах 1400° С и выше вызывает увеличение объемной массы, резкое уменьшение пористости и образование кристаллов окиси кальция и их конгломератов значительных размеров — 10—20 мкм и больше (рис. 13), что предопределяет замедленное их взаимодействие с водой, характерное для пережженной извести.

Некоторые примеси в известняках, особенно железистые, способствуют быстрому росту кристаллов окиси кальция и образованию «пережога» и при температурах около 1300° С. Это вызывает необходимость обжигать сырье с такими примесями при более низких температурах.

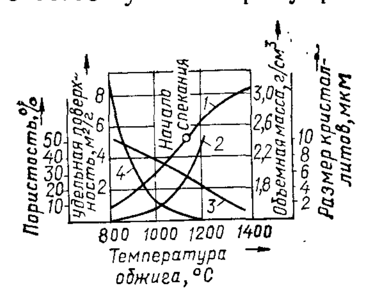


Рис. 13. Зависимость объемной массы, пористости, удельной поверхности и размера кристаллов окиси кальция от температуры обжига извести (по Вуреру).

Пережог в извести вредно сказывается на качестве изготовляемых на ней растворов и изделий. Запоздалое гашение такой извести, протекающее обычно в уже схватившемся растворе или бетоне, вызывает механические напряжения и в ряде случаев разрушение материала.

Поэтому наилучшей будет известь, обожженная при минимальной температуре, обеспечивающей полное разложение углекислого кальция.

Выбор температуры обжига известняка зависит и от наличия в нем примесей углекислого магния. В отличие от углекислого кальция $MgCO_3$ при нагревании разлагается при более низкой температуре: начало около 400° С и полная диссоциация при 600—650° С. Реакционная же способность образующегося при этом MgO, как и CaO, с повышением температуры обжига значительно уменьшается. Уже при 1200—1300° С получается намертво обожженная окись магния — периклаз, который практически вяжущими свойствами не обладает и только при очень тонком измельчении начинает медленно взаимодействовать с водой. Достаточно активная окись магния получается при обжиге доломитов и доломитизированных известняков при 850—950° С.

Так как известняк обжигают при более высокой температуре, чем это необходимо для разложения углекислого магния, известь со значительным содержанием в ней окиси магния гасится медленно. Поэтому обжигать карбонатные

породы с повышенным содержанием углекислого магния следует при температурах не выше 900—1000° С. В противном случае не будут использованы вяжущие свойства окиси магния, полученная же известь может характеризоваться неравномерным изменением объема.

Во время обжига известняков с глинистыми и песчаными примесями протекают реакции в твердом состоянии между $CaCO_3$, $MgCO_3$, CaO и MgO и кислыми окислами SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3, содержащимися в этих примесях. При высоких температурах (800—1200° С и более) значительно увеличивается подвижность анионов и катионов, образующих решетку кристаллов этих веществ. В результате происходит интенсивный обмен элементами кристаллической решетки и образование силикатов, алюминатов и ферритов кальция. Поэтому в состав продуктов обжига известняка кроме преобладающего количества свободной окиси кальция обычно входят двухкальциевый силикат β-$2CaO \cdot SiO_2$, однокальциевый алюминат $CaO \cdot Al_2O_3$ и двухкальциевый феррит $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Скорость реакции между CaO и кислыми окислами возрастает с повышением температуры. Чем больше в известняке глинистых и песчаных примесей, тем больше окиси кальция связывается в указанные соединения, тем медленнее гасится известь и тем сильнее выражены ее гидравлические свойства. Кроме того, наличие в известняке примесей (в частности, с высоким содержанием Fe_2O_3) вызывает привары извести к футеровке и зависание материала в шахтах. По ГОСТ 9179—77 в хорошо обожженной извести содержание свободных окиси кальция и окиси магния должно быть не менее 90%. На современных заводах при чистых видах сырья получают известь активностью до 95% и более.

Для практических целей важны такие показатели, как выход извести из единицы массы обжигаемого материала, его расход на единицу массы получаемой извести, а также теоретически возможная и практически получаемая активность извести при обжиге того или иного вида сырья. Все эти показатели с достаточной для практики точностью определяются по следующим формулам А. В. Волженского, учитывающим химический состав обжигаемого материала.

Выход извести B, % массы сухого сырья, устанавливают по формуле

$$B = CaO + MgO + S + П(1 - x), \quad (1)$$

где CaO и MgO — содержание этих окислов в сырье, %; S — суммарное содержание в сырье $SiO_2 + R_2O_3$, %; $П$ — потери при про-

каливании, %; x — степень декарбонизации сырья при обжиге, выраженная в долях единицы (0,9—0,99)

При степени декарбонизации, равной единице, можно установить теоретический выход извести из сырья данного химического состава. На современных заводах и установках в настоящее время даже при получении мягкообожженной извести степень декарбонизации достигает 0,95—0,98.

Расход сырья в сухом виде по массе P на единицу массы извести (кг/кг) определяется по формуле

$$P=\frac{100}{B}. \tag{2}$$

Наконец, активность A, %, массы получаемой извести с учетом степени декарбонизации устанавливают по формуле, выведенной в предположении, что остающаяся в обожженном материале углекислота связана только с окисью кальция:

$$A=\frac{CaO+MgO-1,27П\,(1-x)}{CaO+MgO+S+П\,(1-x)}\,100. \tag{3}$$

Обозначения здесь те же, что и в формуле (1).

Если в формуле (3) принять степень декарбонизации $x=1$, то можно определить теоретическую, предельно достижимую активность извести при сырье данного химического состава. Сравнивая теоретическую активность с действительной активностью извести, устанавливаемой прямым определением ее по ГОСТ, можно судить о степени декарбонизации, достигаемой на заводе, и оценивать качество работы обжигательных установок.

Из предыдущих формул вытекает, что степень декарбонизации x равна фактической активности извести (определяемой по ГОСТ), разделенной на теоретическую активность:

$$x=\frac{A_{\text{факт}}}{A_{\text{теорет}}}. \tag{4}$$

Следует отметить, что при обжиге извести в пересыпных печах она обогащается золой топлива в количестве, составляющем примерно около 1% массы сырья. Это обстоятельство не учитывается в приведенных формулах, так как оно мало влияет на конечные значения. При необходимости же в показатели выхода извести и активности могут вводиться соответствующие поправки.

Известково-обжигательные печи. Для обжига извести применяют печи различных типов: шахтные, вращающиеся и др.

Рис. 14. Шахтная пересыпная печь конструкции Гипростроа производительностью 100 т/сут

1 — выгрузочный механизм; *2* — футеровка; *3* — слой кладки из легковесного кирпича; *4* — слой теплоизоляционной засыпки; *5* — отверстия для установки датчиков уровнемера шихты; *6* — патрубки для отсоса газов; *7* — загрузочное устройство; *8* — скиповый подъемник; *9* — вспомогательные люки (лазы); *10* — гляделки; *11* — барабанный затвор; *12* — фундаментная плита

Используют также установки для обжига извести во взвешенном состоянии, в кипящем слое, на спекательных решетках и т. д.

Наибольшее распространение получили шахтные печи, представляющие собой полый цилиндр, имеющий наружный стальной кожух толщиной около 1 см и внутреннюю огнеупорную кладку, вертикально установленный на фундаменте. Эти печи характеризуются непрерывностью действия, пониженным расходом топлива и электроэнергии, а также простотой в эксплуатации. Строительство их требует относительно небольших капиталовложений.

В зависимости от вида применяемого топлива и способа его сжигания различают шахтные печи, работающие на:

короткопламенном твердом топливе, вводимом обычно в печь вместе с обжигаемым материалом; так как известняк и кусковое топливо при этом загружают в шахту перемежающимися слоями, то иногда такой способ обжига называют «пересыпным», а сами печи — «пересыпными» (рис. 14);

на любом твердом топливе, газифицируемом или сжигаемом в «выносных» топках, размещаемых непосредственно у печи;

на жидком топливе;

на газовом топливе, натуральном или искусственном.

Кроме того, применяют печи, в которых известняк обжигается за счет сжигания короткопламенного топлива, вводимого в шахту вместе с сырьем, и одновременно длиннопламенного топлива, сжигаемого в выносных топках.

По степени обжига различают извести мягкообожженные, среднеобожженные и сильнообожженные. Первые характеризуются отсутствием пережога и быстрой гасимостью. В сильнообожженных известях может присутствовать пережог, для них характерно замедленное гашение.

По характеру процессов, протекающих в шахтной печи, в ней различают три зоны по высоте: подогрева, обжига и охлаждения.

В зоне подогрева, к которой относят верхнюю часть печи с температурой печного пространства не выше 850° С, материал подсушивается и подогревается поднимающимися раскаленными дымовыми газами. Здесь выгорают также органические примеси. Поднимающиеся газы в свою очередь благодаря теплообмену между ними и загруженным материалом охлаждаются и далее отводятся в верху печи.

Зона обжига размещается в средней части печи, где температура обжигаемого материала изменяется от 850 до 1200° С и затем до 900° С; здесь известняк разлагается, из него удаляется углекислый газ.

Зона охлаждения — нижняя часть печи. В этой зоне известь охлаждается от 900 до 50—100° С поступающим снизу воздухом. Известь в свою очередь, отдавая тепло, подогревает воздух, который далее поднимается в зону обжига.

Движение воздуха и газов в шахтных печах обеспечивается работой вентиляторов, нагнетающих в печь воздух и отсасывающих из нее дымовые газы. Противоточное движение обжигаемого материала и горячих газов в шахтной печи позволяет хорошо использовать тепло отходящих газов на подогрев сырья, а тепло обожженного материала — на подогрев воздуха, идущего в зону обжига. Поэтому для шахтных печей характерен низкий расход топлива. Расход условного топлива в этих печах составляет примерно 13—16% массы обожженной извести, или 3800—4700 кДж на 1 кг.

Шахтные печи, работающие по пересыпному способу, рассчитываются на суточную производительность 50, 100, 200 т и более. Суточный выход или съем извести, характеризуемой активностью около 93%, при расчете на 1 м^3 внутреннего полезного объема этих печей и размерах обжигаемых кусков 80—120 мм достигает 700—900 кг/м^3. Внутренним полезным объемом печи считается объем шахты от уровня ввода воздуха внизу шахты до уровня отвода газообразных продуктов в верхней ее части. Передовые заводы добиваются суточного выхода извести с 1 м^3 объема печи до 1100—1300 кг.

В шахтных пересыпных печах известь загрязняется золой и остатками несгоревшего топлива; возможно также образование значительного количества пережога вследствие соприкосновения раскаленных кусков антрацита или кокса с обжигаемым известняком. Это особенно заметно при нарушении теплового режима и чрезмерном форсировании печей за счет высоких температур обжига.

Шахтные печи с выносными топками отличаются от пересыпных тем, что топливо в них не загружают непосредственно в шахту вместе с известняком, а сжигают в выносных топках, из которых раскаленные продукты горения поступают в печь и обжигают известняк. Выносные топки позволяют использовать для обжига извести любые виды твердого топлива, в том числе и длиннопламенные с большим содержанием летучих (торф, сланцы, бурые угли), а также получать известь, не засоренную зольными остатками, что является большим достоинством этих печей.

Печи с выносными топками в зависимости от условий сжигания топлива разделяют на печи с топками полного сгорания и печи с полугазовыми топками, в частности аэрофонтанными. Для них характерен повышенный расход топлива на обжиг извести, достигающий в печах с топками полного сгорания 25%, а в печах с полугазовыми топками 18—20% массы продукта. Производительность шахтных печей с полугазовыми топками 20—50 т/сут.

Успешная работа шахтных печей всех конструкций и качество получаемой в них извести в значительной мере зависят также от устройств для их загрузки и разгрузки, способов подачи воздуха и удаления газообразных продуктов. В современных шахтных печах загрузка известняка и выгрузка извести механизированы и автоматизированы.

В 1945—1950 гг. на отечественных заводах начали применять комбинированный способ подачи топлива в шахтные печи, позволяющий намного увеличить суточную производительность установок (на 50—80%). На печах с выносными топками этот способ предусматривает одновременную подачу короткопламенного кускового топлива непосредственно в шахту вместе с известняком. Таким образом, печь начинает работать по пересыпному способу, получая одновременно топливо в виде газов из выносных топок. Для перевода печей, работающих по пересыпному способу, на комбинированную подачу топлива устраивают внизу шахты две поперечные стенки в виде креста из огнеупорного кирпича с отверстиями, куда подают газ, природный или полученный в газогенераторах. Комбинированный способ пода-

чи топлива особенно выгоден при обжиге мелкокускового и среднекускового известняка. Он способствует не только интенсификации обжига, но и его равномерности.

За рубежом предложен также способ подачи антрацита, кокса или каменного угля в виде пыли внутрь шахты на пять уровней по ее высоте. Для этой цели внутри шахты выкладывают стенку, разделяющую пополам зоны охлаждения и обжига. Снаружи в эту стенку вводят трубы, через которые с воздухом вдувается угольная пыль. При этом на самый верхний горизонт шахты подается около 40% всей пыли, на второй — 25—30% и на три нижних горизонта — остальное количество. Благодаря такому распределению топливо сгорает равномерно, известняк подвергается мягкому обжигу при температурах, не превышающих 1200° С. В этом случае куски не спекаются, а зола легко отделяется от извести при просеивании ее через сито с отверстиями в свету 2 мм. Расход угля составляет около 12—13% массы извести.

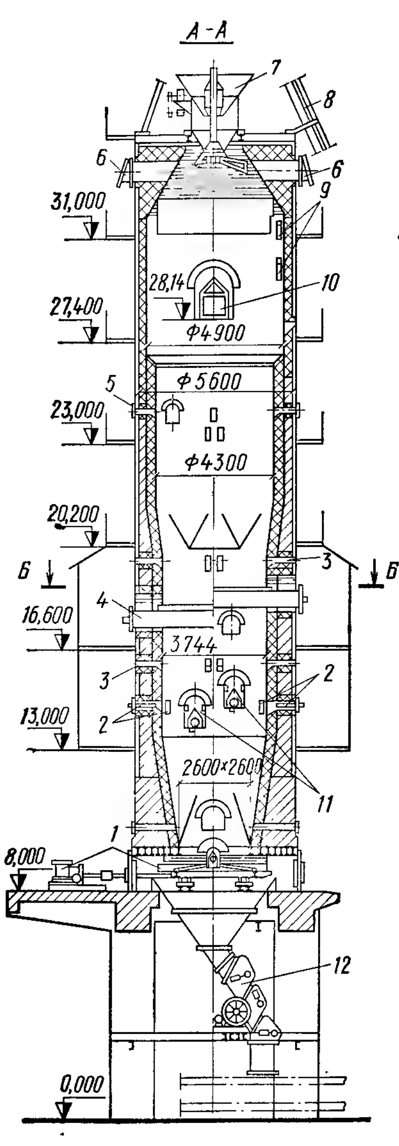
Для обжига извести в шахтных печах в качестве топлива иногда используют нефть. Быстрое горение нефти в смеси с воздухом и высокие температуры, развивающиеся при обжиге, вызывают необходимость применения печей и горелок специальных конструкций. Практиковавшееся раньше сжигание нефти в небольших камерах, устраиваемых по периферии печи в нижней части зоны обжига, приводило к сильному пережогу извести, большому расходу топлива и быстрому износу камер сгорания, в которых нефть распыляли с помощью пара, воздуха и т. п.

В современных новых печах, работающих на нефти и имеющих производительность до 50 т/сут, для сжигания нефти применяют не чистый воздух, а его смесь с отходящими газами. Газы отбирают или из верхней части шахты с температурой около 400° С, или, что эффективнее, из нижней части зоны подогрева с температурой около 900° С. В последнем случае при смешении воздуха с газами примерно в соотношении 1 : 1 получают смесь с температурой в пределах 350—400° С. Смесь подают в камеру неполного сгорания, устраиваемую обычно в шахте в нижней части зоны обжига. Сюда же впрыскивают распыленную нефть, которая вследствие пониженной концентрации кислорода в смеси сгорает лишь частично, развивая температуру 900—1000° С. При этих температурах идет газификация нефти с образованием водорода, простейших углеводородов и других горючих веществ. Потоки всех газов направляются в шахту, где на значительном ее протяжении (по высоте) постепенно догорают горючие вещества. Таким образом, при сжигании нефти в смеси воздуха с газами резко замедляется скорость горения, снижается температура газов и значительно увеличивается зона обжига, растягиваясь по высоте шахты. Все это способствует снижению расхода топлива и получению мягкообожженной извести. По способу сжигания мазута в двух уровнях зоны обжига работает 60-тонная печь на Болдерайском заводе (Латвийская ССР). По такому же принципу работают печи «Азбе» (США), характеризующиеся расходом нефти около 11% массы извести, что соответствует 4500 кДж/кг извести с активностью 93%.

Таким образом, печи наиболее совершенных конструкций, работающие на нефти, характеризуются тепловым коэффициентом полезного действия около 0,65 и уступают пересыпным печам, к. п. д. которых достигает 0,85—0,88.

В связи с широкой газификацией природный газ начали использовать и в известковой промышленности, в частности для обжига извести в шахтных печах. Это способствует упрощению регулирования процесса обжига и получению высококачественной продукции. По одним проектам газ вводят в центр шахты печи, откуда он проникает в зону обжига и сгорает между кусками известняка. По другим вариантам предусматривается более эффективное введение газа на разные горизонты по высоте зоны обжига. Обычно газ вводят на четыре-пять горизонтов, причем на верхний горизонт подают до 35—40% всего количества необходимого топлива, что способствует созданию в зоне обжига равномерной температуры около 1200° С, обеспечивающей получение мягкообожженной извести. Съем извести в таких печах при обжиге материала в кусках 5—10 см может достигать 1,5 т/м^3 в сутки.

На рис. 15 представлена шахтная печь конструкции Гипрострома, работающая на газе. Ее производительность 200 т/сут. В зоне обжига сечение шахты печи имеет прямоугольную форму размером 3,7 × 3,7 м. Начиная от нижней части зоны подогрева, прямоугольное сечение постепенно переходит кверху в круглое диаметром 4,3—4,9 м. Рабочая высота шахты 19 м. Газ вводят на двух горизонтах по ее высоте. Для подачи газа на нижний горизонт установлены шесть периферийных диффузионных горелок *2*. В центральную часть шахты газ подают с помощью балочных многосопловых водоохлаждаемых горелок *4* и *11*, размещенных на разных уровнях по высоте. В верхнюю зону шахты газ подают также через периферийные горелки *13*. Через балочные



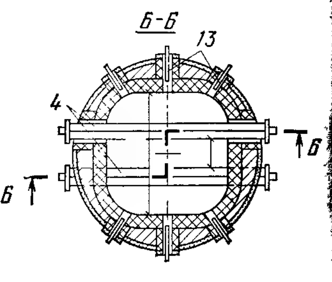


Рис. 15. Шахтная печь конструкции Гипростроma, работающая на газе, производительностью 200 т/сут

1 — выгрузочная решетка; *2* — периферийные горелки нижнего яруса; *3* — отверстия для установки термопар; *4* — две балочные горелки верхнего яруса; *5* — гляделка; *6* — предохранительный взрывной клапан; *7* — двухклапанное загрузочное устройство; *8* — скиповый подъемник; *9* — отверстия датчиков уровнемера шихты; *10* — короб отсоса дымовых газов; *11* — две балочные горелки нижнего яруса; *12* — трехшлюзовой затвор; *13* — периферийные горелки верхнего яруса

горелки одновременно с газом вводят первичный воздух. Вторичный воздух, охлаждающий обожженный материал, подают вентилятором через гребень выгрузочного механизма.

Загрузочно-распределительное устройство состоит из скипового подъемника *8* с ковшом емкостью 1,5 м³, вращающейся чаши и затвора *7*. Герметизация печи обеспечивается трехшлюзовым затвором. Печные газы удаляют из печи с помощью дымососа. Необходимый уровень материала в шахте поддерживают автоматически с помощью датчика уровня, посылающего управляющий сигнал электродвигателю скиповой лебедки. Съем извести с 1 м³ печи принят 0,8 т/сут при расходе условного топлива около 150 кг/т.

Применяют и газовые шахтные печи, в которых теплоноситель движется поперек хода обжигаемого материала в вертикальной шахте. При этом шахта в плане имеет сильно вытянутое прямоугольное сечение с расстоянием между удлиненными стенками 25—40 см. Через эти стенки на трехчетырех уровнях зоны обжига подается газообразное топливо в смеси с воздухом. При обжиге мелкокускового известняка (3—5 см) суточный съем с 1 м³ полезного объема печи может достигать 15—20 т.

В р а щ а ю щ и е с я п е ч и (рис. 16) для обжига извести позволяют получать мягкообожженную известь высокого качества из известняка и мягких карбонатных пород (мела, туфа, ракушечника) в виде мелких кусков. Вращающиеся печи допускают возможность полной механизации и автоматизации процессов обжига. Наконец, в них можно применять все виды топлива — пылевидное твердое, жидкое и газообразное.

Расход условного топлива во вращающихся печах значителен и достигает 25—30% массы извести, или 6700—8400 кДж на 1 кг. Недостатками вращающихся печей являются также большой расход металла на 1 т мощности, повышенные капиталовложения и значительный расход электроэнергии.

Для обжига извести применяют вращающиеся печи длиной 30—100 м, диаметром 2—4 м с углом наклона 3—4° и частотой вращения 0,5—1,2 об/мин; удельная суточная производительность их достигает 500—700 кг/м³ в расчете на полный объем обжигательного барабана. С увеличением длины печей производительность их возрастает, а расход топлива снижается.

Для уменьшения расхода топлива на обжиг извести во вращающихся печах и для утилизации тепла газов, вы-

ходящих из печей при температуре 750—800° С, применяют разные способы. В частности, за печами иногда ставят нагреватели, в которые направляют предназначенный для обжига кусковой материал. Отсюда с температурой 500—800° С он поступает во вращающуюся печь, а из нее направляется в холодильник. При таком способе работы печи расход тепла на обжиг снижается до 4600—5030 кДж/кг извести.

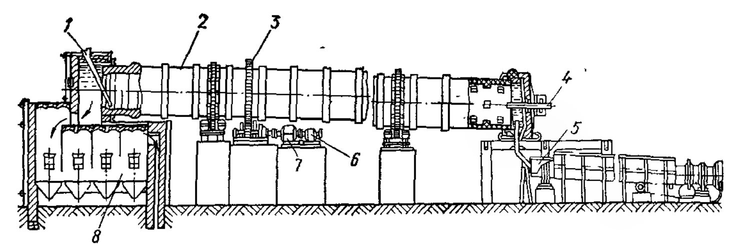


Рис. 16. Вращающаяся печь для обжига извести

1 — течка для подачи топлива; *2* — стальной барабан печи; *3* — венцовая шестерня; *4* — труба для подачи топлива; *5* — барабан для охлаждения извести; *6* — электродвигатель; *7* — редуктор-вариатор числа оборотов печи; *8* — пылеосадительные камеры

Применяют самые разные конструкции нагревателей сырья (шахтные, ступенчатые, циклонные и т. п.). Работают они за счет тепла отходящих газов. Созданы также установки, представляющие собой сочетание шахтной печи диаметром до 6—8 м с вращающейся печью диаметром около 2,5 м. При этом мелкокусковой фракционированный известняк обжигается на 80% в шахте с применением кокса и окончательно — во вращающейся печи. Суточная производительность подобной установки достигает 400—500 т при затрате тепла около 4200 кДж/кг.

В последние годы ведется интенсивная разработка способов и установок, предназначенных преимущественно для получения извести из мелкокусковых и даже пылевидных материалов. Такие способы позволяют не только использовать мелочь, но и резко интенсифицировать процесс обжига и увеличить удельную производительность установок.

Обжиг известняка в кипящем слое по технико-экономическим показателям имеет большое будущее, так как характеризуется высоким съемом и относительно низким расходом топлива — 4600—5480 кДж на 1 кг извести.

Схема печи для обжига карбонатного сырья на известь в кипящем слое производительностью 300 т/сут представлена

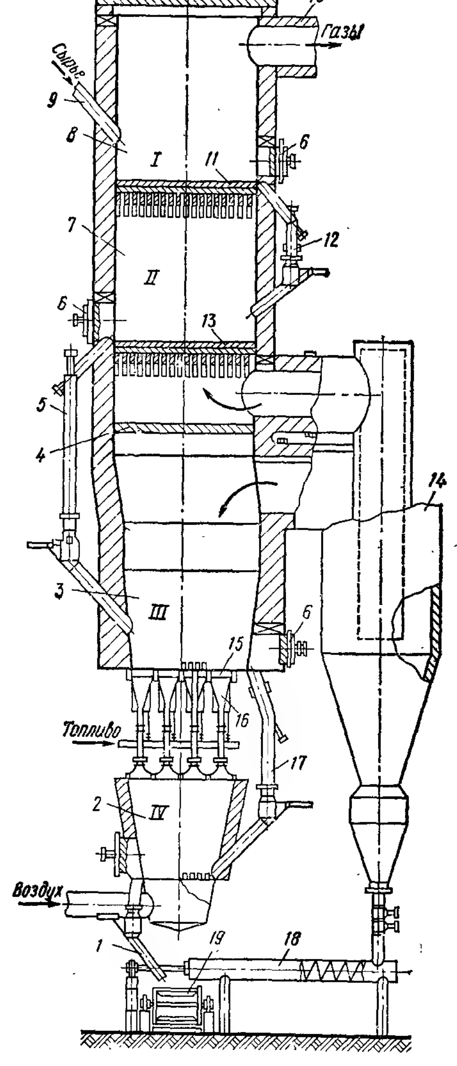


Рис. 17. Схема печи для обжига известняка в кипящем слое производительностью 300 т/сут

1, 5, 12 и 17 — внешние переточные устройства; *2* — холодильник; *3, 7, 8* — камеры; *4* — сплошная перегородка; *6* — люк; *9* — загрузочный патрубок; *10* — патрубок для отвода газов; *11, 13* и *15* — газораспределительные решетки; *14* — циклон; *16* — газогорелочное устройство; *18* — шнек; *19* — конвейер извести; *I* — первая зона тепловой обработки сырья; *II* — вторая зона тепловой обработки сырья; *III* — зона обжига; *IV* — зона охлаждения

на рис. 17. Основным элементом этой установки является шахта в виде стального барабана, офутерованного изнутри огнеупором. По высоте шахта разделена на три камеры, из которых две верхние *7* и *8* служат зонами сушки и подогрева сырья, а нижняя *3* служит зоной обжига. Решетки *11* и *13* между камерами из огнеупорного кирпича снабжены отверстиями диаметром 6 см. Сплошная перегородка *4* отделяет подготовительные камеры от камеры обжига. Диаметр последней 2,75 м. Печь снабжена также газогорелочным устройством *16* и холодильником *2*. Топливом служит природный газ, подаваемый в виде газовоздушной смеси через устройство *16*. Карбонатное сырье подают через трубу *9* и направляют в камеру *8*, куда через решетку *11* подают и газы с темпе-

Таблица 11. **Характеристика обжигательных печей и установок**

Печи	Расход: тепла, кДж, на 1 кг извести	Расход: условного топлива, % массы извести	Производительность, т/сут	Съем извести, кг/сут, с 1 м³ объема печи	Трудоемкость производства извести, чел.-дн/т	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т
Кольцевые	5900—7400	20—25	20—30	45—60	1,2	2—5
Шахтные: пересыпные	3530—5030	12—17	50—300	700—1300	0,3	5—10
с газовым топливом	5300—6200	18—21	20—50	600—800	—	—
с топками полного сгорания	5900—7400	20—25	10—20	200—400	—	—
с полугазовыми топками	5060—5900	17—20	7—100	500—800	0,6	8—12
Вращающиеся	5300—8900	18—30	100—500	400—600	—	14—20
Установки для обжига в «кипящем слое»	5300—5900	18—20	100—200	1800—2000	—	50—60

ратурой 600—650° С. Здесь сырье в виде фракций 0,3—2,5; 2,6—10 или 3—12 мм высушивается и подогревается, а затем перетекает по устройству *12* в камеру *7*, в которой поддерживается температура 700—750° С. Из этой камеры, где происходит частичная декарбонизация материала, последний по перетоку *5* направляется в камеру обжига *3* с температурой 900—950° С. Полученная известь из этой камеры по перетоку *17* поступает в холодильник *2*, где охлаждается подаваемым сюда воздухом. Далее известь по перетоку *1* передается на пластинчатый конвейер *19* и далее на склад. Нагретый в холодильнике воздух направляется в газогорелочное устройство *16*.

Газовый поток со значительным содержанием пыли из камеры *3* отводят для очистки в циклон *14*, а затем в камеру *7*. Мелкие фракции извести, осевшие в циклоне *14*, с помощью шнека *18* направляют на конвейер *19*. Газы, выходящие из печи через патрубок *10*, подвергаются очистке от пыли в установке, включающей циклоны НИИОГаза и водяной скруббер.

На данной печи расход топлива достигает 175 кг/т извести. Обжиг материала в условиях кипящего слоя высотой до 1—1,2 м длится 10—15 мин. Работа этих печей легко поддается полной автоматизации.

Применение в известковой промышленности установок для обжига карбонатных пород в «кипящем слое» позволяет рационально использовать большие количества мелких фракций сырья, образующихся обычно на карьерах, а также на заводах, оборудованных шахтными и даже вращающимися печами. Недостатком этих установок является повышенный расход топлива и электроэнергии (до 50 кВт · ч/т извести).

Обжиг измельченного известняка во взвешенном состоянии в опытном порядке осуществляют в циклонных топках. В них тонкоизмельченные частички карбонатного сырья увлекаются потоком раскаленных газов и обжигаются. Осаждается обожженная известь из газового потока в пылеосадительных устройствах.

В табл. 11 приведены некоторые технико-экономические показатели для различных известеобжигательных печей.

Выбор типа печи для обжига извести определяется производительностью завода, физико-механическими свойствами и химическим составом известняка, видом топлива и требуемым качеством извести.

Для известковых заводов годовой мощностью 100—500 тыс. т и более рекомендуются шахтные пересыпные и

газовые печи производительностью до 200 т/сут и более или вращающиеся печи производительностью до 300—500 т/сут. Заводы меньшей мощности могут быть оснащены пересыпными и газовыми печами производительностью 50, 75 или 100 т/сут. Известняк с большим содержанием углекислого магния или глинистых примесей, требующий обжига при пониженной температуре, следует обжигать во вращающихся печах, шахтных газовых или полугазовых с выносными топками, в которых проще регулировать температуру обжига. Печи этого типа следует также применять при использовании длиннопламенного топлива (торф, бурый уголь) или в тех случаях, когда необходимо получить известь, не засоренную золой топлива.

Складирование и транспортирование комовой извести. Выгружаемую из печей комовую известь транспортируют на склад в вагонетках либо пластинчатыми или ленточными конвейерами со стальной лентой, для которой не опасна повышенная температура извести.

Комовую известь следует хранить только в механизированных складах бункерного типа или в силосах. При этом необходимо обеспечивать надлежащую герметизацию и аспирацию мест возможного пылеобразования с последующей очисткой запыленного воздуха.

Перевозить известь следует в специально оборудованных автомашинах, вагонах и т. п. При хранении и транспортировании комовой негашеной извести следует оберегать ее от увлажнения, так как при этом не только ухудшается ее качество, но может резко повыситься температура и возникнуть пожар (при соприкосновении с горючими материалами).

Себестоимость комовой воздушной извести колеблется в широких пределах в зависимости в первую очередь от мощности предприятий, оснащенности их современной техникой, близости месторождений сырья, вида и стоимости топлива. На передовых заводах с благоприятными условиями производства себестоимость извести составляет 8—10 руб/т, но нередко достигает 11—14 руб/т.

Структура себестоимости комовой извести, выпускаемой заводами, работающими на собственном сырье, характеризуется следующими элементами (%):

Основные и вспомогательные материалы	20—25
Топливо	30—40
Электроэнергия	7—8
Зарплата с начислениями	15—20
Амортизация	10—13
Прочие расходы	12—15

Эти данные приводят к выводу о том, что снижение себестоимости продукции в первую очередь может быть достигнуто с помощью широкой автоматизации и механизации производственных процессов, способствующих сокращению численности работающего персонала и уменьшению расходов по заработной плате, а также в результате снижения расхода топлива и сырья.

4. ГИДРАТНАЯ ИЗВЕСТЬ (ПУШОНКА) И ИЗВЕСТКОВОЕ ТЕСТО

Комовая негашеная известь является полупродуктом. Если применяют ее в строительстве в гашеном виде, то предварительно перерабатывают в гидратную известь (пушонку) или в известковое тесто.

Основная операция при получении этих видов извести — гашение. Оно заключается в обработке извести водой для перевода окисей кальция и магния в их гидраты. Обычно при гашении идет самопроизвольный распад кусков извести на тонкодисперсные частички размером не более 5—20 мкм. Чем дисперснее частички гашеной извести, тем пластичнее получаемое из нее тесто и тем более ценно оно для строительства.

Высокая пластичность (жирность) теста определяется содержанием в нем тончайших фракций гидратов окисей кальция и магния (0,02—0,5 мкм).

В гашеной извести должны отсутствовать непогасившиеся частицы окисей кальция и магния, которые при последующей гидратации в затвердевших растворах и бетонах могли бы отрицательно влиять на их качество. Поэтому при гашении извести необходимо стремиться к полному переводу окисей кальция и магния в их гидраты $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ и к получению продукта с максимальной дисперсностью частичек. Для этого необходим выбор рациональных технологических приемов.

Гашеная известь (пушонка). Процесс гашения представляет собой взаимодействие извести с водой:

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2.$$

При гашении извести выделяется значительное количество тепла, составляющее 65 кДж на 1 моль, или 1160 кДж на 1 кг окиси кальция. При этом температура гасящейся извести может достигать значений, при которых возможно не только кипение воды, но и возгорание дерева. Само название негашеной извести — известь-кипелка — обуслов-

4*

лено способностью ее выделять большое количество тепла, вызывающего кипение воды.

Реакция гидратации окиси кальция обратимая. Ее направление зависит от температуры и парциального давления водяных паров в окружающей среде. Упругость диссоциации гидрата окиси кальция достигает атмосферного давления при 547° С. Однако частичная дегидратация возможна и при более низких температурах (300—350° С) с образованием вторичной окиси кальция, обычно уплотненной и плохо гасящейся в дальнейшем. Поэтому для быстрого и полного гашения извести необходимо присутствие воды или насыщенных водяных паров.

Нельзя допускать перегрева материала, который обусловливает также получение гидрата окиси кальция в виде укрупненных агрегатов. Чем выше температура гашения извести (особенно паром) в гидратную известь-пушонку, тем крупнее и прочнее образующиеся агрегаты гидроокиси кальция, почти не способные в дальнейшем в смеси с водой распадаться на тончайшие частички и давать высокопластичное тесто. Поэтому при гашении извести в тесто целесообразно устанавливать температуру гасящейся массы в пределах 60—80° С с тем, чтобы, с одной стороны, не было перегрева материала, а с другой — процесс взаимодействия извести с водой протекал бы достаточно интенсивно и скоро. Предотвращению перегрева, особенно местного, в толще кусков должно способствовать также применение измельченной извести (до 1—10 мм), перемешивание во время гашения и, наконец, установление оптимального количества воды для гашения в соответствии со свойствами извести. Воду нужно вводить в материал в полном объеме или отдельными дозами с тем, чтобы удерживать температуру массы в указанных пределах.

При гашении извести в порошок необходимо также избегать перегрева продукта выше 100° С, особенно при гашении высокоактивных быстрогасящихся видов извести.

Механизм взаимодействия окиси кальция с водой, по современным данным, заключается в следующем.

Гедин и Торен полагают, что окись кальция вначале растворяется в воде и в результате реакции образуется гидрат окиси кальция, выпадающий в осадок. При гашении же извести паром происходит твердофазовая реакция, при которой молекулы воды, непосредственно присоединяясь к окиси кальция, образуют гидроокись.

П. А. Ребиндер и Е. Е. Сегалова на основании своих исследований также полагают, что процесс гидратации заключается в растворении окиси кальция в воде, образовании насыщенного относительно нее раствора, из которого как менее растворимый по сравнению с CaO кристаллизуется гидрат окиси кальция.

Бирс и Торвальдсон с помощью меченых атомов уточнили механизм реакции, показав его зависимость от свойств извести. По их данным, сильнообожженная известь при гашении избытком воды почти нацело гидратируется в жидкой фазе с переходом окиси кальция в раствор. У извести же мягкообожженной, отличающейся большой пористостью и высокоразвитой внутренней поверхностью, основная масса окиси кальция (до 65 %) гидратируется внутри пор без поступления ионов кальция в раствор. Таким образом, механизм взаимодействия окиси кальция с водой зависит от условий, в которых протекает реакция образования гидрата окиси кальция (свойства извести, агрегатное состояние воды—жидкость или пар, значение водоизвесткового отношения и др.).

Объем образующейся гидратной извести в 2—2,5 раза превышает объем исходной негашеной извести за счет значительного увеличения размера пустот между отдельными частицами. Это можно подтвердить следующим расчетом. Молекулярный объем окиси кальция при ее плотности 3,4 г/см^3 составляет $56 : 3,4 \approx 16,5$, а воды — $18 : 1 = 18$ см^3. Следовательно, суммарный молекулярный объем исходных веществ равен 34,5 см^3. Для образующейся гидроокиси кальция при плотности ее 2,23 г/см^3 он составит $74 : 2,23 \approx 33,2$ см^3. Следовательно, при образовании гидрата окиси кальция происходит контракция, увеличение же ее внешнего объема обусловлено приращением объема пустот между частицами гидратной извести.

Теоретически для гашения извести необходимо 32,13% воды от массы CaO. Практически при гашении в порошок ее количество увеличивают в 2—2,5 раза или, другими словами, вводят в среднем 60—80% воды от массы извести-кипелки. Это обусловлено тем, что при гашении часть воды испаряется, а некоторое количество ее (3—5%) расходуется на смачивание образующегося порошка гидроокиси кальция.

При гашении извести в тесто расход воды увеличивают до 2—3 ч. по массе на 1 ч. извести-кипелки; при большем количестве воды получают известковое молоко, а при значительном избытке — известковую воду.

Чем выше содержание в извести CaO, чем умереннее температура обжига, тем больше воды необходимо брать для гашения. По данным Вурера, при комнатной температуре

скорость взаимодействия с водой кристаллов CaO размером 0,3 мкм, полученных при температуре обжига 800° С, приблизительно в 120 раз выше скорости гашения частиц размером 10 мкм, полученных при 1200° С и выше.

Скорость гашения и качество получаемой гидратной извести (пушонки) или известкового теста зависят не только от химического состава и режима обжига, но и от условий гидратации и других факторов. Процесс гашения извести идет наиболее быстро при использовании чистой извести, обожженной при умеренной температуре, с высоким содержанием CaO. Наличие пережога и значительного количества MgO и глинистых примесей замедляет скорость гашения.

Длительное хранение извести на складах также отрицательно сказывается на ее качестве и скорости гашения.

Окись магния, полученная обжигом при 900—1000° С, относительно быстро взаимодействует с водой, переходя в Mg $(OH)_2$. Пережженная же окись магния (периклаз) при обычных условиях гашения не гидратируется и остается в извести в виде нераспавшихся зерен. Она гасится лишь в измельченном виде насыщенным паром в автоклавах под давлением 0,8—1,5 МПа (изб.). Этим приемом иногда пользуются при гашении извести, содержащей пережог в виде спекшихся укрупненных частиц CaO и MgO.

В гашеную известь (пушонку или тесто) попадает также часть силикатов, алюминатов и ферритов кальция (другая часть выделяется при гашении в отходы вместе с недожогом). В строительных растворах и бетонах эти соединения со временем переходят в соответствующие гидраты, способствуя повышению прочности и водостойкости получаемых материалов.

Заметно ускоряют или замедляют скорость гашения извести некоторые вещества. В частности, гидратацию ускоряют, вводя в воду для гашения некоторые хлористые соли в количестве 0,2—1% ($CaCl_2$, NaCl и др.). Сернокислые соли (гипс, Na_2SO_4 и др.), а также некоторые поверхностно-активные вещества (сульфитно-дрожжевая бражка — СДБ, мылонафт и др.) замедляют скорость гашения.

Гидрат окиси кальция образуется обычно в виде гексагональных пластинок со слоистой кристаллической решеткой. При активной быстрогасящейся извести, когда процесс взаимодействия с водой протекает быстро, гидрат окиси кальция возникает в виде весьма дисперсных частичек, склонных к образованию агрегатов. Известь высокого температурного обжига, относительно медленно реагирующая с водой, дает более крупные кристаллы Ca $(OH)_2$. Поверхность частичек гидрата заряжена положительно, что, несомненно, благоприятно для взаимодействия его с кварцем или другими кремнеземистыми веществами, поверхность частичек которых заряжена отрицательно.

Растворимость Ca $(OH)_2$ в воде с увеличением температуры заметно уменьшается. В 1 л воды в расчете на CaO растворяется следующее количество Ca $(OH)_2$:

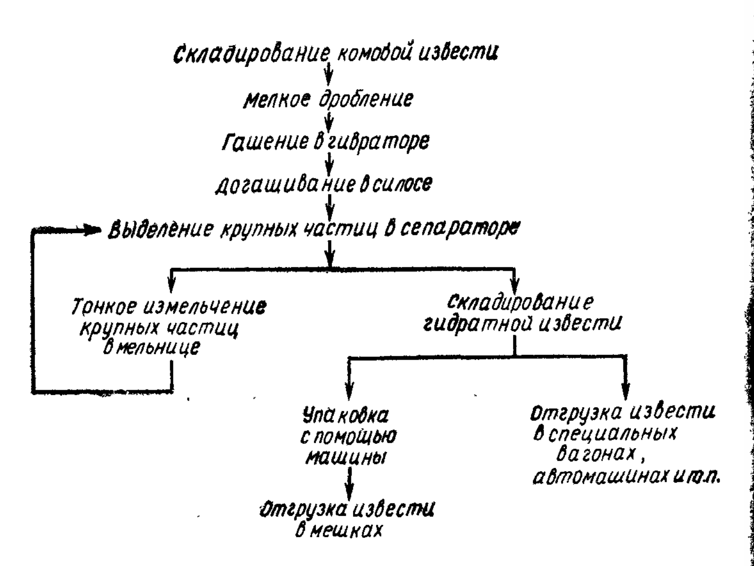
Температура, °С	0	15	25	50	90	99	150	200
Количество CaO, г .	1,3	1,22	1,13	0,917	0,591	0,523	0,247	0,05

Растворимость его в воде в некоторой мере зависит от величины кристаллов. В частности, растворимость кристаллов размером в 1 мкм превышает растворимость крупных кристаллов в 1,032 раза; размером 0,1 мкм — в 1,368 раза; размером 0,01 мкм — в 13,68 раза. Растворимость гидрата окиси кальция в присутствии некоторых солей (NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, Ca $(NO_3)_2$ и др.) несколько увеличивается; в присутствии же гипса, а также Na_2SO_4 она уменьшается.

Гидрат окиси кальция, по данным ряда исследований, может присоединять воду с образованием кристаллогидратов различного состава — Ca $(OH)_2 \cdot 6H_2O$, Ca $(OH)_2 \cdot 4H_2O$, Ca $(OH)_2 \cdot 0,5H_2O$, устойчивых лишь при пониженных температурах.

С избытком воды гидрат окиси кальция образует суспензию, характеризующуюся свойствами коллоидных систем и в частности тиксотропией — способностью разжижаться под влиянием механических воздействий и загустевать после их прекращения. Образование известкового теста со свойствами коллоидных систем объясняется наличием в нем высокодисперсных частичек Ca $(OH)_2$ размером 0,02—0,5 мкм, адсорбирующих на своих поверхностях молекулы воды и образующих мицеллы.

В заводских условиях гидратную известь получают по технологической схеме, приведенной ниже на стр. 104. Комовую негашеную известь со склада направляют в дробилку и измельчают до частиц размером не более 5—10 мм, а при большом содержании окиси магния — размером не более 3—5 мм. Для дробления извести применяют молотковые, а в последнее время ударно-центробежные дробилки, работающие в замкнутом цикле с ситами. При сильно пережженной извести, полученной из прочного известняка, может оказаться целесообразным использование конусных дробилок.

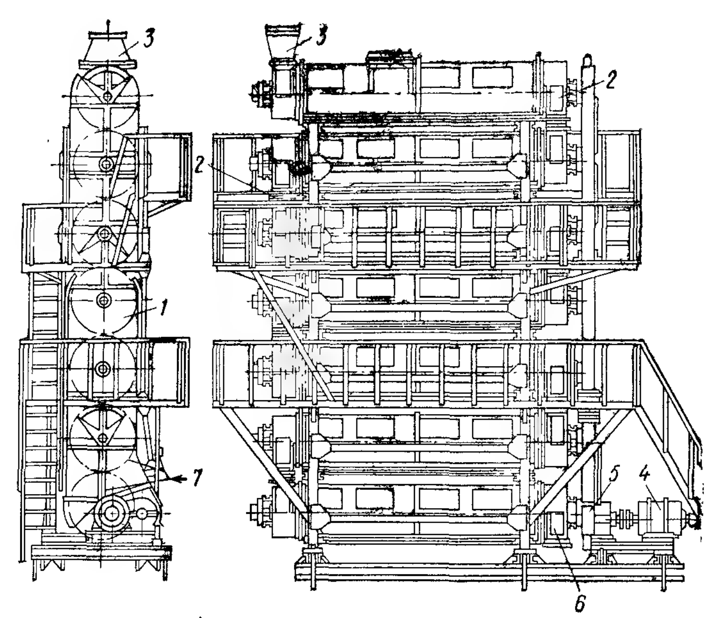


Технологическая схема изготовления гидратной извести-пушонки

Известь в порошок гасят в специальных гасильных аппаратах (гидраторах) периодического и непрерывного действия. В первых известь гасят и выгружают порциями, во вторые ее подают непрерывно, непрерывно гасят и выгружают из гасильной установки. Эти гидраторы наиболее рациональны.

В гидраторах в условиях энергичного перемешивания с водой вначале образуется пластичная масса, которая постепенно в результате присоединения воды к окиси кальция и ее испарения рассыпается в подвижный горячий порошок.

Для непрерывного механизированного гашения извести институтом б. Росстромпроект разработан гидратор барабанного типа (рис. 18). Он состоит из семи расположенных один над другим барабанов *1*, внутри которых вращаются валы *8* с лопастями *9*. Барабаны диаметром 800 мм соединены друг с другом с помощью патрубков *2*. Валы всех барабанов приводятся во вращение от электродвигателя *4* через редуктор *5* и систему шестерен *7*, закрепленных на валах и связанных между собой. Измельченная известь подается в верхний барабан через приемную воронку *3*. Здесь она смачивается водой и при энергичном перемешивании вращающимися лопастями подается к соединительному патрубку, по которому поступает в следующий нижний барабан.



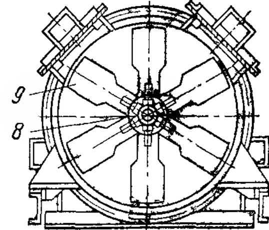


Рис. 18. Лопастной гидратор барабанного типа

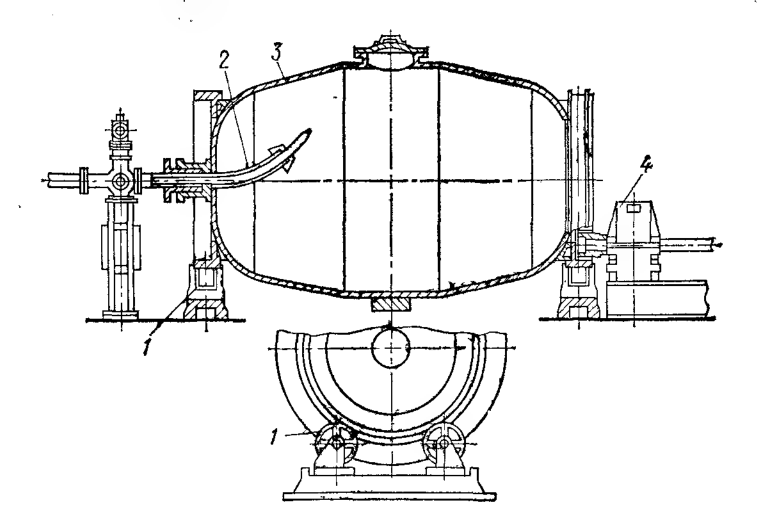


Рис. 19. Гасильный барабан

1 — опорные катки; *2* — пароподводящее устройство; *3* — барабан; *4* — привод

Совершая длинный зигзагообразный путь, материал гидратируется и в виде порошка выходит из гидратора через патрубок *6*. Производительность этого аппарата по гашеной извести достигает 5 т/ч.

Высококальциевые виды извести в гидраторе непрерывного действия обычно гасятся достаточно полно и сразу направляются на склад. Магнезиальные же и доломитовые извести подают в силосы для догашивания в течение 1—2 сут. После этого продукт направляют в воздушный сепаратор для отделения непогасившихся зерен, которые подвергают тонкому измельчению и снова подают в силосы на вторичное гашение.

Объемная масса порошка гашеной извести 400—500 кг/м^3. Гашеную известь (пушонку) поставляют потребителю в бумажных мешках или в контейнерах, а также в специальных вагонах, цементовозах и т. п. Для упаковки в мешки применяют машины, данные о которых приведены в гл. IX.

На заводах силикатного кирпича молотую известь в смеси с песком иногда гасят во вращающихся барабанах паром под давлением 0,3—0,5 МПа. Обычно применяют гасильные барабаны (рис. 19) вместимостью до 15 м^3, вращающиеся с частотой 3—5 об/мин. Пар подают в барабан из котла. Процесс гашения занимает 30—40 мин (с загрузкой и выгрузкой материала). Такой способ обеспечивает полную гидратацию извести, даже содержащей пережог, в короткий срок.

Известковое тесто. В современных условиях гашение извести в тесто осуществляют лишь механизированным способом на специальных известегасильных установках по следующей схеме:

Складирование комовой извести

↓

Мелкое дробление

↓

Гашение в машине с получением известкового молока

↓ — *Отстаивание для получения известкового теста* ↓ *Отгрузка теста*

↓ — *Отгрузка известкового молока*

Схема гашения извести в тесто

Применяют известегасильные машины периодического и непрерывного действия. По конструктивным особенностям они делятся на барабанные, бегунковые, лопастные, фрезерные и др.

В машинах некоторых типов при гашении известь обрабатывают горячей водой для ускорения процесса ее гидратации. Особенно это необходимо при медленногасящихся видах извести. На рис. 20 представлена термомеханическая известегасилка непрерывного действия для гашения извести водой, подогреваемой за счет тепла, выделяющегося при

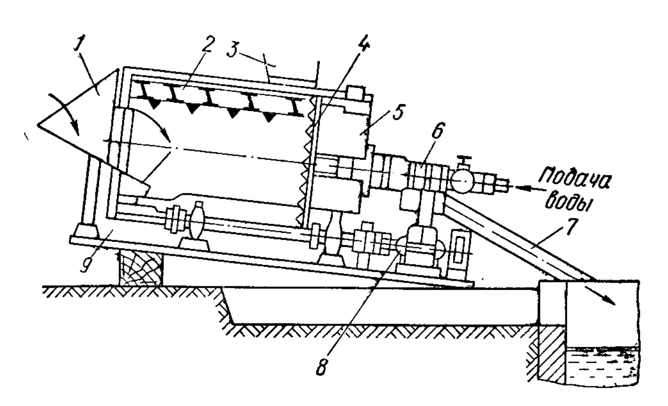


Рис. 20. Схема термомеханической известегасилки непрерывного действия

гашении. Известегасилка представляет собой вращающийся на катках барабан *2*, приводимый в действие от электродвигателя *8*. С одного торца барабан снабжен бункером *1* для загрузки извести, с другого — лотком *7* для слива известкового молока. Все узлы известегасилки смонтированы на сварной раме *9*. Барабан известегасилки состоит из двух цилиндров, вставленных друг в друга с зазором 12 мм. Они образуют рубашку (теплообменник), в которую поступает вода из водопроводной сети. При гашении извести во внутреннем цилиндре (рабочей части) вода в теплообменнике подогревается до 45—50° С выделяющимся при этом теплом и затем поступает внутрь барабана через загрузочный торец. Внутренняя емкость барабана разделена на две части решетчатой диафрагмой *4* — на камеру гашения и камеру измельчения *5*, загруженную шарами. Камера гашения для интенсивного перемешивания кусков извести снабжена гребенками (продольными уголками).

Для гашения в известегасилку непрерывно загружают известь. При вращении барабана происходит ее перемешивание и взаимодействие с подогретой водой, поступающей из теплообменника. Куски извести измельчаются в результате ударов друг с другом и с гребенками. Проходящая через диафрагму вместе с молоком известковая крошка окончательно измельчается в камере *5*. Отсюда молоко через патрубок *6* и лоток *7* сливается в отстойник. Отходы выгружаются через люк *3*. Для полного гашения извести рекомендуется на 1 ч. извести по массе подавать 2—3 ч. воды. Гасят известь при 60—70° С.

В результате интенсивной механической и термической обработки материала в описываемой известегасилке получается гашеная известь, часто пригодная к употреблению без дополнительной выдержки.

Термомеханические известегасилки производительностью 2 т/ч выпускают для использования в стационарных условиях.

Для получения известкового молока применяют аппараты и других конструкций, например барабанный гаситель.

На растворных заводах гашеная известь может быть использована в виде молока и теста. В первом случае из известегасильных установок молоко подают непосредственно в растворомешалку, а во втором — в емкости для отстоя и обезвоживания. Емкости представляют собой железобетонные резервуары высотой 5—6 и диаметром 4,5—5,5 м. Внутри они оборудованы фильтрами — вертикально установленными металлическими трубами диаметром 50—60 мм, заполненными песком. Излишняя вода из известкового молока через отверстия в трубах ($d = 5$ мм) просачивается через песок, не пропускающий частиц извести, и собирается в сборник, откуда ее направляют на гашение следующих порций извести.

Через 16—24 ч пребывания в подобных отстойниках известковое молоко превращается в тесто сметанообразной консистенции, содержащее до 75% его массы воды. Из отстойников тесто перекачивают в железобетонные емкости без фильтров для дальнейшего вызревания или же направляют потребителю. Выгружают тесто из отстойников и других емкостей обычно с помощью специальных вибронасосов и цепных подъемников. Под влиянием вибрации известковое тесто легко разжижается и перекачивается. Для выгрузки известкового теста из емкостей и его перевозки применяют автоцистерны.

Хорошо выдержанное известковое тесто содержит обычно до 50% воды от его массы и имеет объемную массу около 1400 кг/м³.

Содержание твердого вещества в тестообразных массах (в том числе и в известковом тесте) с достаточной для практики точностью можно определять по формуле

$$T = \frac{d(\gamma - 1000)}{d - 1},$$

где T — содержание твердого вещества в тесте, кг/м³ теста; d — плотность твердого вещества, образующего с водой тестообразную массу, г/см³; γ — объемная масса теста, кг/м³.

5. МОЛОТАЯ НЕГАШЕНАЯ ИЗВЕСТЬ

До недавнего времени воздушную известь применяли в строительстве только в гашеном виде.

В 30-х годах И. В. Смирнов предложил применять известь в тонкоизмельченном негашеном виде. Он, а затем и Б. В. Осин показали, что при определенных условиях возможно гидратное твердение негашеной извести, т. е. твердение при взаимодействии с водой с образованием гидрата окиси кальция подобно тому, как твердеет портландцемент или гипс при реакции их с водой с возникновением гидратных новообразований.

Тонкоизмельченная негашеная известь имеет ряд преимуществ при изготовлении растворов и бетонов перед гидратной известью в виде порошка или теста. В этом случае нет отходов и все компоненты тонкоизмельченной извести рационально используются во время твердения (в том числе силикаты, алюминаты, ферриты и карбонат кальция). Молотая негашеная известь характеризуется меньшей водопотребностью, чем гашеная известь. Удельная поверхность молотой негашеной извести обычно значительно меньше удельной поверхности гидратной извести. Поэтому требуемую удобоукладываемость растворной или бетонной смеси на молотой негашеной извести получают при пониженном количестве воды. Снижение же водопотребности растворных и бетонных смесей способствует увеличению их прочности при твердении. Кроме того, негашеная известь, гидратируясь в уже уложенных в дело растворах и бетонах, связывает большое количество воды, переходящей в твердую фазу. Как известно, окись кальция при переходе в гидрат связывает 32,13% воды от своей массы. Все это способствует получению растворов, бетонов и изделий на молотой нега-

шеной извести повышенной плотности и прочности по сравнению с получаемыми на гашеной извести.

При гидратном твердении молотой негашеной извести выделяется значительное количество тепла. Поэтому изделия на такой извести при температурах ниже нуля твердеют более спокойно и имеют лучшие показатели прочности, так как окружающие условия способствуют быстрому отводу тепла и уменьшению термических напряжений.

Указанные преимущества молотой негашеной извести способствуют ее применению в производстве различных строительных материалов и изделий.

Благоприятные результаты при гидратном твердении молотой негашеной извести можно получить лишь при следующих условиях, обеспечивающих нормальный ход процессов ее твердения:

применение извести тонкого помола;

соблюдение определенного водоизвесткового отношения;

отвод тепла или использование других приемов, не допускающих разогревания твердеющего раствора или бетона до температур, вызывающих интенсивное испарение воды (особенно при кипении);

прекращение перемешивания растворной или бетонной смеси на определенном этапе гидратации извести.

При грубом помоле извести создаются условия для возникновения местных очагов перегрева материала, кипения воды и разрыхления структуры схватывающихся новообразований, что сопровождается появлением значительных растягивающих напряжений и деформаций, вызывающих снижение прочности, а иногда и разрушение твердеющего раствора или бетона. Поэтому негашеную известь следует измельчать до удельной поверхности 3500—5000 $см^2/г$, причем остаток на сите № 02 должен быть близким к нулю, а на сите № 008 не превышать 4—6%.

Отрицательно влияет на гидратное твердение негашеной извести пережог. Замедленная гидратация крупных кристаллов окиси кальция (крупнее 10—20 мкм) в уже затвердевшем известковом камне вызывает дополнительные некомпенсируемые напряжения. Поэтому количество пережога в молотой негашеной извести не должно превышать 3—5%.

Гидратное твердение негашеной извести протекает нормально при содержании воды в растворной или бетонной смеси лишь в пределах 100—150% массы извести. Точнее количество воды устанавливают с учетом интенсивности отвода тепла и скорости гидратации извести в растворной или бетонной смеси. При малом содержании воды (60—

80% массы извести) температура резко повышается и интенсивно образуется пар, который разрыхляет структуру, препятствуя схватыванию и твердению массы. При избытке воды (200—250%) частицы извести отделяются одна от другой водными пленками, адсорбирующимися на их поверхности, и образуется несхватывающаяся и очень медленно твердеющая пластическая масса.

При гидратации нормально обожженной извести практически в течение первого часа после затворения ее водой выделяется 1160 кДж на 1 кг окиси кальция. В результате изделие из раствора или бетона на молотой негашеной извести сильно разогревается, причем, если температура поднимается до 100° С, возникают те отрицательные явления, о которых говорилось раньше. Для предупреждения интенсивного разогревания смеси при гидратации извести используют различные приемы и, в частности, несколько увеличивают расход воды, охлаждают ее, частично гасят известь перед ее применением и т. п.

Одним из простых способов является замедление скорости гидратации, а следовательно, и интенсивности тепловыделения с помощью различных веществ (гипса, сульфата натрия, сульфитно-дрожжевой бражки и др.). ССБ, СДБ и им подобные поверхностно-активные вещества, вводимые в воду для гашения в количестве 0,2—1%, адсорбируются на кристаллических зародышах гидрата окиси кальция, препятствуя их росту и замедляя вследствие этого дальнейшее растворение в воде и гидратацию окиси кальция. Возможно, что поверхностно-активные вещества уменьшают скорость гашения также вследствие адсорбции их на частичках окиси кальция.

Замедление скорости гидратации при добавках 2—5% гипса от массы извести объясняют образованием пленок гидрата окиси и сульфата кальция на поверхности еще не прореагировавших частичек окиси кальция.

В тех случаях, когда известь наряду с очень активными частичками окиси кальция содержит медленно гасящиеся частички пережога, целесообразно в соответствии с рекомендациями Б. Н. Виноградова применять комбинированную добавку, состоящую из замедлителя и ускорителя гашения. Ускоритель в составе добавки действует преимущественно на пережженные частички, значительно ускоряя их гашение и обеспечивая их превращение в гидрат до твердения системы. Так влияет, например, смесь СДБ и хлористого кальция. Необходимое количество добавок нужно устанавливать опытом для каждой партии извести с учетом ее свойств.

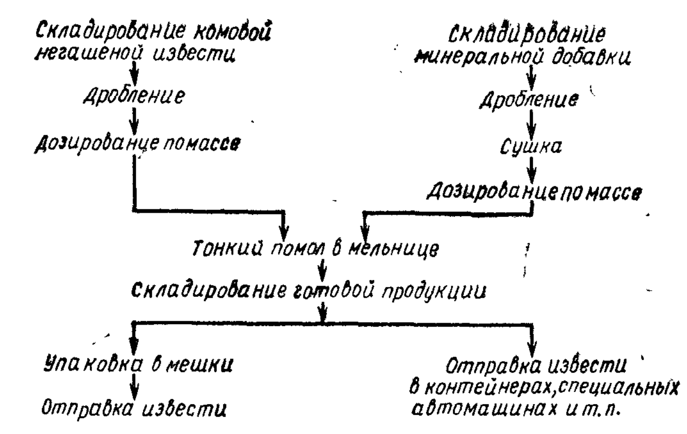
Наконец, при гидратном твердении молотой негашеной извести необходимо на определенной ступени взаимодействия ее с водой прекращать механические воздействия на растворную или бетонную смесь.

Перемешивание, вибрация и т. п. в течение всего периода гидратации извести нарушают ее схватывание и твердение. Точным же регулированием продолжительности механических воздействий на растворные и бетонные смеси во время их перемешивания в мешалках или вибрации в формах можно добиться гидратации какой-то части окиси кальция. Она будет происходить в условиях свободных деформаций смеси с последующим гидратным твердением остальной части в спокойном состоянии без нарушения возникающих структурных связей между образующимися частичками гидрата окиси кальция.

На практике такой эффект дает двухступенчатое перемешивание растворных или бетонных смесей на молотой негашеной извести, заключающееся в следующем. Вначале смесь извести с заполнителями и водой, взятой в количестве 80—90% общего ее содержания, перемешивают 2—3 мин и затем выдерживают 0,5—1 ч. При этом гидратируется наиболее активная часть извести, что сопровождается интенсивными объемными деформациями. После такой выдержки, продолжительность которой в зависимости от извести уточняют опытным путем, вторично перемешивают смесь с остальной частью воды и укладывают ее в формы (при изготовлении изделий) В формах в спокойном состоянии и протекает твердение бетона, обусловливаемое гидратацией еще непрореагировавшей части окиси кальция. Возникающие при этом деформации уже не столь интенсивны и не разрушают изделия.

Молотую негашеную известь в чистом виде или с активными минеральными добавками получают по схеме, показанной на стр. 113.

Комовую известь, подаваемую со склада, подвергают дроблению, как правило, на ударно-центробежных дробилках до частиц размером не более 5—10 мм и затем тонко измельчают без добавок или, что рациональнее, совместно с какой-либо активной минеральной добавкой. Такими добавками служат доменные или топливные гранулированные шлаки, золы от пылевидного сжигания топлива, горелые породы, пуццоланы вулканического или осадочного происхождения и т. п. При их отсутствии и использовании молотой извести в призводстве автоклавных материалов возмо-



Технологическая схема изготовления молотой негашеной извести

жен помол извести с кварцевым песком. Одновременно для некоторого замедления скорости гашения рекомендуется вводить двуводный гипс (~3—5% массы извести).

Активные минеральные добавки увеличивают водостойкость растворов и бетонов на смешанном вяжущем и способствуют значительному повышению прочности при твердении вследствие образования гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция. Добавки в виде кусков подвергают мелкому дроблению. Если они содержат более 4—5% влаги, то их сушат до влажности 1—3%. Сушить целесообразно во время дробления в молотковой или ударно-центробежной дробилке. Прочные, абразивные добавки сушат во вращающихся барабанах.

Вопросы тонкого измельчения извести, в особенности с добавками различной твердости, разработаны еще недостаточно. При выборе мельниц и схем для помола негашеной извести следует в первую очередь учитывать степень ее обжига (мягко-, средне- или сильнообожженный продукт), а также наличие недожога, пережога и твердых включений. Средне- и сильнообожженную известь предпочтительно измельчать, воздействуя на ее частицы ударом и истиранием, что и происходит в шаровых мельницах. Однако склонность таких частиц к агрегации, причем в тем большей степени, чем мягче обожжена известь, требует, во-первых, коротких мельниц; во-вторых, быстрого выведения тонких фракций из общей массы измельчаемого продукта и, в-третьих, применения способов, уменьшающих агрегацию частиц.

В связи с этим в производстве молотой извести применяют обычно шаровые мельницы с отношением диаметра барабана к его длине от 1 : 1 до 1 : 2 (последнее для сильнообожженных известей). Такие мельницы работают в замкнутом цикле с сепаратором, выделяющим частицы требуемых размеров. Иногда в помольных установках размещают последовательно два сепаратора, что увеличивает их производительность. Мельницы работают обычно с коэффициентом заполнения шарами (размером 60—30 мм) 25—30%. Степень же заполнения межшарового объема материалом достигает 45—65%. Мельницы диаметром 1,8 м и более при измельчении среднеобожженных известей работают обычно при числе оборотов около 0,7 критического, когда проявляется преимущественно истирающее действие шаров на материал. Однако подбор шаров по размерам, степень заполнения мельницы мелющими телами, число оборотов барабана и другие факторы уточняются опытным путем с учетом свойств измельчаемого материала и вида мельницы.

Большое влияние на работу помольной установки оказывает также вентиляция барабана, назначение которой отводить образующееся в процессе помола тепло, предотвращать выход пыли из системы и замазывание выходных отверстий. Температура материала при помоле не должна превышать 50—75° С.

Склонность тонких частичек извести к агрегации сильно влияет на производительность мельницы. Частички налипают на мелющие тела, что связано с дополнительными затратами энергии на разрушение агрегатов; ухудшается и текучесть материала. Причины агрегации до сих пор недостаточно выяснены. Вероятнее всего — это следствие взаимодействия частичек под влиянием молекулярных сил. Уже при выдерживании извести после обжига на складах в течение нескольких суток способность ее к агрегации при помоле значительно уменьшается. По-видимому, в это время поверхностная энергия наиболее активных участков на ней и внутренней поверхности частичек извести затрачивается на адсорбцию паров воды, а отчасти и углекислоты из воздуха. Поэтому чем ниже относительная влажность и температура воздуха, тем больше должна быть длительность выдерживания извести на складах.

При измельчении извести на новых поверхностях также образуются активные участки со свободной поверхностной энергией, способствующей агрегации частичек. В этом случае устранению нежелательных явлений способствует введение в мельницы определенного количества воды в виде смеси ее паров с воздухом или в тонкораспыленном капельно-жидком состоянии. Способ подачи воды и ее количество зависят от свойств измельчаемой извести, а также от влажности и температуры окружающей среды. При помоле высокоактивных мягкообожженных известей предпочитают вводить воду в мельницы в капельно-жидком состоянии. Подачу воды нужно точно регулировать во избежание реакции ее с окисью кальция и образования гидрата, который уже при содержании 3—4% вызывает комкование материала.

Воздействовать на активные участки частичек извести со свободной поверхностной энергией целесообразно также с помощью поверхностно-активных гидрофобных добавок, вводимых при помоле.

В заключение следует упомянуть и о другой гипотезе, по которой причиной агрегации частичек извести является образование на отдельных точках их поверхности электростатических зарядов вследствие трения во время помола. Адсорбция воды на поверхности частичек и появление токопроводящих растворов гидрата окиси кальция способствуют устранению этих зарядов и, следовательно, ликвидируют причину агрегации. Не исключено, что агрегация частичек извести возникает под влиянием нескольких причин.

Для тонкого измельчения активных мягкообожженных видов извести без твердых включений (недожог, кварцевые примеси и т. п.) применяют мельницы не только шаровые, но и работающие по принципу раздавливания материала и трения. Это — валковые, роликовые, бегунковые, маятниковые и пр. В них давление на материал при измельчении создается с помощью пружин, центробежной силы или массы самих мелющих тел. Пребывание материала в этих мельницах кратковременно, и тонкие фракции его по мере измельчения быстро выносятся потоком воздуха в осадительные циклоны и фильтры. Для таких мельниц характерен пониженный расход электроэнергии на измельчение.

Совместный помол извести с добавками в шаровых мельницах, работающих по замкнутому циклу, эффективен при условии близости показателей плотности и размалываемости извести и добавки. Если эти показатели значительно различаются, то более мягкий материал переизмельчается и даже нарушается требуемое соотношение между ними. В этом случае целесообразна организация раздельного помола компонентов с последующим их тщательным смешением. Возможен также совместный помол в шаровых мельницах, работающих по открытому циклу «на проход».

При необходимости получить известь очень тонкого помола (удельная поверхность 5000—7000 см²/г и более) применяют вибрационные мельницы. При этом известь предварительно измельчают до крупки размером не более 2 мм.

Тонкость помола характеризуют обычно по остаткам на ситах № 02 и 008 и по значению удельной поверхности. По ГОСТ 9179—77 допускаются остатки на указанных ситах соответственно до 1 и 15%. Однако заводы выпускают продукт, характеризующийся остатком на сите № 008 до 2—7%. Это соответствует удельной поверхности в пределах 3500—5000 см²/г, определяемой на приборах Гипроцемента, ПСХ-2 и т. п. Мягкообожженные извести имеют, как правило, более высокие показатели удельной поверхности. Следует отметить, что наличие в молотой негашеной извести даже относительно небольших количеств гидрата окиси кальция (более 3—4%) уже искажает данные об удельной поверхности, определяемой с помощью указанных приборов.

Объемная масса молотой извести колеблется обычно в пределах 800—1200 кг/м³. Чем мягче обожжена известь и чем тоньше измельчена, тем объемная масса ее меньше.

Современные помольные установки характеризуются самой различной производительностью — от 3—5 до 20—30 т/ч и более. Обычно общий расход электроэнергии на помол до удельной поверхности 3500—5000 см²/г колеблется в зависимости от степени обжига извести в пределах 15—25 кВт · ч на 1 т продукта. Из них на собственно измельчение в мельницах расходуется 12—20 кВт · ч и на приведение в движение элеваторов, сепараторов и других механизмов — 3—5 кВт · ч.

Молотую негашеную известь нужно хранить на складах с механизированной загрузкой и выгрузкой продукта. Длительность хранения не должна превышать 5—10 сут во избежание значительной гидратации и карбонизации окиси кальция. Известь нужно отправлять потребителю в битуминизированных мешках, контейнерах либо в специально оборудованных вагонах, а также в автоцементовозах. Для упаковки в мешки следует использовать современные упаковочные машины со встряхивающими устройствами. Хранить негашеную известь в мешках нужно также не более 15 сут, так как и в них идет постепенная гидратация с увеличением объема материала, что может привести к разрыву тары.

6. ОХРАНА ТРУДА НА ИЗВЕСТКОВЫХ ЗАВОДАХ

При производстве и применении извести необходимо руководствоваться «Общими правилами по технике безопасности и промышленной санитарии для предприятий промышленности строительных материалов» и специальными Правилами по технике безопасности для известковых заводов (СН 215 и др.).

На известковых заводах опасность для обслуживающего персонала может возникнуть при нарушении нормального хода технологических процессов и неправильном ведении работ. Особое внимание, в частности, необходимо уделять предотвращению появления в помещениях углекислого газа (CO_2), окиси углерода (CO) и известковой пыли.

Повышенная опасность отравления углекислым газом и окисью углерода имеется на загрузочной площадке шахтных и вращающихся печей. Поэтому сырье загружают только с помощью механизмов (скиповых, шахтных и других подъемников), не требующих присутствия на загрузочной площадке людей.

Пыль, содержащая гашеную и особенно негашеную известь, раздражающе действует на органы дыхания, слизистые оболочки и влажную кожу. Поэтому необходимо в местах выделения известковой пыли устраивать отсосы, оборудовать помольные агрегаты эффективными обеспыливающими устройствами, а весь транспорт и бункера герметически закрывать кожухами, крышками и т. д. Также тщательно следует выполнять все мероприятия по технике безопасности при ликвидации зависаний кускового материала, возникающих иногда в шахтных печах. Устранять зависания нужно через смотровые окна при помощи специальных металлических штырей.

Чтобы предотвратить ожоги лица и рук при эксплуатации печей, пользоваться смотровыми окнами (гляделками) следует очень осторожно и не подходить к ним вплотную. Смотровые окна должны открываться специальными приспособлениями на расстоянии.

Нельзя допускать разбрызгивания известкового молока — оно разъедает кожу лица и рук. Известковое молоко следует транспортировать и хранить в закрытых резервуарах. Опасные места должны быть ограждены барьером.

При гашении извести, особенно в холодное время года, образуется сильный туман, затрудняющий обслуживание гасильных аппаратов и вредно отражающийся на здоровье работающих. Для улучшения условий труда необходим от-

сос пара у мест его образования; зимой следует подавать теплый воздух к местам гашения.

Все рабочие на известковых заводах должны быть обеспечены специальной одеждой, предусмотренной правилами техники безопасности для тех или иных видов работ.

7. ТВЕРДЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ

В зависимости от вида извести и условий, в которых происходит ее твердение, различают три типа твердения: карбонатное, гидратное и гидросиликатное.

Карбонатным твердением называют процесс постепенного затвердевания растворных или бетонных смесей, изготовленных на гашеной извести, при воздействии на них углекислоты. Твердение при этом обусловлено одновременным протеканием двух процессов:

кристаллизации гидрата окиси кальция из насыщенного водного раствора;

образования карбоната кальция по реакции

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + nH_2O = CaCO_3 + (n+1)H_2O.$$

При испарении воды из раствора гелевидная масса известкового теста уплотняется и упрочняется. Высыхание вызывает также образование сетки пор и мельчайших капилляров, частично заполненных водой. Можно полагать, что в результате поверхностного натяжения в них возникает внутреннее капиллярное давление, которое стягивает частицы извести и заполнителя, придавая раствору дополнительную прочность.

Кристаллики образующегося карбоната срастаются друг с другом и частичками $Ca(OH)_2$ и песка, обусловливая твердение. При карбонизации гидрата окиси кальция объем твердой фазы увеличивается, что приводит к дополнительному уплотнению и упрочнению твердеющего раствора. Наряду с карбонатом кальция возможно также образование соединений типа $CaCO_3 \cdot nCa(OH)_2 \cdot mH_2O$.

Испарение влаги и карбонизация растворов протекают очень медленно. Последняя захватывает преимущественно поверхностные слои, что объясняется малой концентрацией CO_2 в воздухе (0,03%) и большой плотностью пленки образующегося карбоната, сильно затрудняющей дальнейшее проникание углекислоты к внутренним слоям раствора. Поэтому иногда при разборке старых зданий обнаруживают в швах толстых стен незатвердевший известковый раствор.

Следует отметить, что в начальный период твердения растворов и бетонов на гашеной извести на рост прочности преимущественно влияют процессы высыхания и перекристаллизации частичек $Ca(OH)_2$.

Известь применяют в виде растворов и бетонов с соотношением, в частности, известкового теста и заполнителя в пределах от 1 : 3 до 1 : 5 по объему. Введение надлежащего количества заполнителей важно не только с экономической, но и с технической точки зрения, так как оно способствует улучшению процессов карбонизации и высыхания материала.

Последнее особенно важно, поскольку при карбонизации выделяется влага, избыточное накопление которой сопровождается замедлением этого процесса. Обычно карбонизация наиболее интенсивно идет при влажности растворов и бетонов 5—8%.

Наличие жесткого каркаса из наполнителей в растворах и бетонах способствует также резкому уменьшению усадочных деформаций при их высыхании.

Прочность при сжатии растворов и бетонов на гашеной извести при твердении в обычных условиях в течение месяца достигает небольших значений, порядка 0,5—1 МПа. При длительном твердении в течение многих десятков (а иногда и сотен) лет прочность возрастает до 5—7 МПа. Это обусловливается иногда не только большой степенью карбонизации раствора или бетона, но и некоторым взаимодействием кремнеземистых (в частности, кварцевого песка) и карбонатных заполнителей с гидратом окиси кальция.

При введении в известковые растворы или бетоны тонкоизмельченного кварцевого песка происходит заметное взаимодействие между известью и кремнеземом даже при обычных температурах 10—20° С, что способствует ускорению твердения и достижению более высокой прочности. Ряд исследователей — Г. С. Ходаков, Г. И. Логинов, П. А. Ребиндер и др. — объясняют это аморфизацией поверхностных слоев кварцевых частичек при измельчении и возрастающей их активностью во взаимодействии с гидратом окиси кальция с образованием гидросиликатов кальция.

Получить изделие с помощью искусственной карбонизации известковых растворов и бетонов пытались уже давно. Соответствующие исследования проводились А. А. Байковым еще в начале XX в. В 1938—1940 гг. и в последующие годы процессы карбонизации изучали П. А. Пшеницын, И. Н. Завьялов, Н. И. Ильина, К. С. Зацепин и др. Результаты исследований выявили возможность получения с по-

мощью искусственной карбонизации бетонов с высокой прочностью (до 30—40 МПа). Особенно эффективными оказались бетоны на молотой негашеной извести, а также с добавкой мелассы (около 0,2% массы извести), способствующей ускорению процесса карбонизации и увеличению прочности. Была выявлена зависимость интенсивности карбонизации от влажности обрабатываемых известковых бетонов. Чрезмерное высыхание изделий приводит к почти полному прекращению карбонизации; так же влияет и высокое увлажнение.

В послевоенные годы работало несколько установок по изготовлению пустотелых стеновых камней с использованием метода карбонизации. Камни формовали из песчаных и шлакопесчаных бетонов на молотой негашеной извести и затем направляли на карбонизацию в специальные камеры, куда из известеобжигательных шахтных печей подавали отходящие газы, содержащие до 28—32% CO_2. Получали камни с прочностью при сжатии до 5—7 МПа и достаточной морозостойкостью.

Гидратным твердением называют процесс постепенного превращения в твердое камневидное тело известковых растворных и бетонных смесей на молотой негашеной извести. Происходит это в результате взаимодействия такой извести с водой и образования гидрата окиси кальция.

В соответствии с данными о взаимодействии окиси кальция с водой гидратное твердение извести протекает, по-видимому, в результате гидратации ее одновременно как через раствор (по Ле Шателье), так и вследствие присоединения воды к твердой фазе (по Михаэлису и А. А. Байкову). То или иное преимущественное направление процесса зависит от свойств извести, температуры среды, количества воды в системе и от других факторов.

Эффект твердения обусловливается взаимным сцеплением и срастанием образующихся субмикроскопических частичек гидрата окиси кальция. От них зависит и физико-механическая прочность всей системы, состоящей из гидратирующегося вяжущего, воды, заполнителя и воздушных пор. Значительному упрочнению твердеющей системы способствует то, что вследствие химического связывания воды в гидрат окиси кальция значительно увеличивается доля твердой фазы.

По гипотезе Е. Е. Сегаловой и П. А. Ребиндера при выделении Ca $(OH)_2$ из раствора в виде зародышей последние размещаются преимущественно в промежутках между

ранее образовавшимися частицами твердой фазы и не вызывают каких-либо вредных напряжений. Направленный же рост кристаллов гидрата окиси кальция в последующие стадии твердения системы, уже получившей начальную прочность, может вызывать нарушение контактов и напряжения, что сопровождается уменьшением прочности, а в отдельных случаях и разрушением искусственного камня.

В местах контактов, образовавшихся в результате срастания высокодисперсных частичек гидрата окиси кальция, кристаллическая решетка будет неизбежно искажена и поэтому термодинамически неустойчива. Это обусловливает повышенную растворимость этих участков в воде по сравнению с растворимостью правильно сформированных крупных кристалликов Ca $(OH)_2$. Вследствие этого по окончании гидратации, если в порах затвердевшего раствора или бетона есть влага, возможно развитие процессов перекристаллизации, выражающихся в растворении Ca $(OH)_2$ в местах контактов и росте правильно сформированных более крупных кристаллов. Это приводит к необратимому снижению прочности системы.

Наоборот, при длительном хранении растворов и бетонов, изготовленных на молотой негашеной извести, в сухих условиях на воздухе наблюдается их упрочнение за счет испарения воды и перехода гидрата окиси кальция в устойчивый карбонат кальция под действием углекислоты.

Гидросиликатным твердением называют процесс превращения известково-кремнеземистых смесей в твердое камневидное тело, обусловленный образованием гидросиликатов кальция, в частности при тепловлажностной обработке в автоклавах насыщенным паром под давлением 0,9—1,6 МПа, что соответствует температурам 174,4—200° С. Способ автоклавной обработки известково-песчаных камней был предложен Михаэлисом в 1880 г.

Высокая температура автоклавной обработки при наличии в обрабатываемом материале воды в жидком состоянии способствует резкому ускорению химического взаимодействия между гидратом окиси кальция и кварцевым песком или каким-либо другим кремнеземистым компонентом (суглинок, трепел, зола, шлак, керамзит и т. п.). Известково-песчаные (силикатные) мелкозернистые бетоны получают обычно из смесей извести (8—12%) и кварцевого песка (88—92%).

При автоклавной обработке в результате взаимодействия извести с кремнеземом образуются значительные количества гидросиликатов кальция, обеспечивающих вы-

сокую прочность и долговечность получаемых изделий. С помощью автоклавной обработки в течение 6—12 ч получают известково-песчаные изделия с прочностью при сжатии 30—50 МПа и более.

Твердение известково-кремнеземистых материалов в условиях обработки паром в автоклавах — следствие ряда сложных физических и физико-химических процессов. Изучением этих процессов интенсивно занимались и занимаются в нашей стране многие исследователи (Н. Н. Смирнов, П. П. Будников, Ю. М. Бутт, И. Ф. Пономарев, П. И. Боженов, Т. М. Беркович, Л. С. Болквадзе, Б. Н. Виноградов, X. С. Воробьев, К. Э. Горяйнов, Г. И. Книгина, С. А. Кржеминский, М. Я. Кривицкий, К.К. Куатбаев, К. Ф. Ломунов, Л. А. Малинина, С. А. Миронов, А. В. Саталкин, К. И. Саснаускас, Е. С. Силаенков, Л. М. Хавкин, М. С. Шварцзайд, А. А. Федин и др.).

Некоторые из основных положений теории автоклавной обработки известково-кремнеземистых материалов разработаны А. В. Волженским в 1932—1935 гг. Согласно этой теории, автоклавная обработка состоит из трех стадий процесса запаривания. Первая включает период с момента впуска пара в автоклав до достижения заданной температуры обрабатываемых изделий. Вторая характеризуется постоянством температуры и заданного давления пара в автоклаве. При этом максимальное развитие получают все те химические и физико-химические процессы, которые обусловливают возникновение цементирующих новообразований и твердение известково-песчаных или бетонных изделий. Третья начинается с момента прекращения доступа пара в автоклав и включает время остывания изделий в нем до момента их извлечения.

Пар, впускаемый в автоклав с отформованными изделиями, охлаждается и конденсируется от соприкосновения с ними и холодными стенками котла. До создания в автоклаве давления пара конденсат образуется преимущественно на гранях изделий, но при постепенном подъеме давления пар начинает проникать в мельчайшие поры материала и здесь превращаться в воду. Таким образом, к воде, введенной при изготовлении изделия, присоединяется еще вода от конденсации пара. Вода в порах растворяет присутствующий здесь гидрат окиси кальция и другие растворимые вещества, входящие в состав изделия. Поэтому при обработке изделий паром низкого или высокого давления образование цементирующих веществ протекает в присутствии воды в жидком состоянии и вследствие этого логичнее говорить о водотепловой обработке материалов, чем о запаривании. Роль пара при запаривании сводится только к сохранению жидкой воды в материале в условиях повышенных и высоких температур. В отсутствие пара вода испарялась бы, материал высыхал и полностью бы прекращались реакции, связанные с образованием цементирующих веществ.

На первой стадии тепловлажностной обработки обычно наблюдается разница в температурах пара и запариваемого изделия, обусловливающая в последнем значительные напряжения, как термические, так и вызываемые расширяющимися воздухом и водой в порах изделия. Чем больше изделие, чем меньше теплопроводность и выше пористость материалов (например, ячеистые бетоны), тем значительнее будут термические и иные напряжения при прочих равных условиях.

Как только достигаются наивысшие температуры запаривания, не превышающие обычно 174,5—200° С (0,9—1,6 МПа), наступает вторая стадия запаривания. В это время преобладают все те процессы, которые ведут к образованию монолита и начинаются еще во время нагревания изделия паром. К этому моменту его поры в достаточной степени заполнены раствором гидрата окиси кальция, непосредственно соприкасающимся с кремнеземистыми компонентами. Таким образом, в рассматриваемых условиях взаимодействие между гидроокисью кальция и кремнеземом, а также гидратация каких-либо компонентов изделия протекают при наличии воды в жидкой фазе.

Чем выше температура, чем мельче частички кремнеземистого материала и, следовательно, больше их реагирующая поверхность, чем теснее они соприкасаются и чем легче разлагается данная модификация кремнеземистого материала, тем скорее протекают процессы взаимодействия между гидратом окиси кальция, кремнеземистым материалом и водой при одной и той же концентрации гидроксильных ионов.

При взаимодействии кварца с известью в реакцию в первую очередь вступают гидроксильные ионы, образующиеся при растворении $Ca(OH)_2$ в воде. Они гидратируют молекулы SiO_2 и делают их способными к последующим реакциям с ионом кальция. Можно полагать, что под влиянием ионов OH^- происходит разрыв связей —SiO—SiO — в тетраэдрах кремнезема и образование групп $\equiv$SiOH, которые в последующем взаимодействуют с ионами кальция с образованием гидросиликатов кальция.

Сначала при наличии насыщенного раствора гидрата окиси кальция в известково-песчаных смесях, подвергаемых тепловой обработке при 174,5—200° С, образуется двухосновный гидросиликат кальция состава (1,8—2,4) $CaO \cdot SiO_2 \cdot$ (1—1,25) H_2O. Этот гидросиликат, по системе Тейлора, можно обозначить $C_2S\alpha$-гидрат. По системе Бога, он имеет формулу C_2SH (А). Кристаллизуется в форме призматических пластинок размером до 10—20 мкм и более. Кроме указанного вначале образуется также гидросиликат состава (1,5—2) $CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, кратко обозначаемый, по Тейлору, C — S — H (II), а по Богу, C_2SH_2 (см. гл. X). В дальнейшем с увеличением температуры и длительности тепловлажностной обработки, сопровождающимся снижением концентрации гидрата окиси кальция в растворе и увеличением растворимости кремнезема, возникают условия для образования менее основных гидросиликатов кальция. Преимущественно возникают гидросиликаты группы C — S — H (I), по Тейлору, или, по Богу, CSH (В), химического состава, также меняющегося в пределах (0,8—1,5) $CaO \cdot SiO_2 \cdot$ (0,5—2)H_2O. Они кристаллизуются в виде тончайших слоистых пластинок, которые при повышенном значении отношения CaO SiO_2 свертываются в удлиненные трубки, имеющие вид волокон или игл длиной до 0,5—1 мкм.

Длительная тепловая обработка способствует образованию хорошо выраженных кристаллов тоберморита, имеющего состав $5CaO \cdot 6\,SiO_2 \cdot 5H_2O$ ($C_5S_6H_5$).

Новообразования такого состава получаются обычно при изготовлении строительных изделий из известково-песчаных бетонов в промышленных условиях при продолжительности изотермической выдержки под давлением пара 0,9—1,6 МПа от 4 до 8 ч.

По данным Ю. М. Бутта и Л. Н. Рашковича, Калоусека и др., гидросиликаты группы CSH (В), образующиеся в известково-песчаных смесях при автоклавной обработке, обеспечивают получение бетонов высокой прочности. Тоберморит, а особенно C_2SH (А), характеризуется менее выраженными вяжущими свойствами. Надо полагать, что это связано, в частности, с увеличенным размером частиц таких новообразований. С другой стороны, известково-песчаные бетоны, связанные CSH (В) и отчасти $C_5S_6H_5$, отличаются пониженной морозостойкостью и повышенной склонностью к усадке при высыхании. Наличие же в бетонах C_2SH (А) способствует повышению морозостойкости и стойкости против действия углекислоты воздуха.

Образующиеся малорастворимые низкоосновные гидросиликаты кальция выпадают в виде исключительно дисперсных субмикроскопических коллоидальных осадков. Последние в основном возникают преимущественно на поверхностях песчинок, окаймляя их по контуру. В процессе запаривания каемки на песчинках утолщаются за счет образования все новых и новых слоев гидросиликатов кальция. При этом новообразования соединяются в одну общую своеобразную сетку, связывающую все частички песка. В связи с этим целесообразно уплотнение при формовании изделий с помощью вибрации, прессования и др.

Не надо забывать о том, что в условиях кратковременной обработки материалов в автоклавах необходимо быстрое образование значительного количества цементирующих веществ для сцепления всех частичек в единый монолит. Естественно, что чем компактнее будут уложены все частички в сформованном изделии, тем скорее будет достигнут заданный эффект твердения при минимальном количестве новообразований.

Кристаллы гидросиликатов кальция вначале образуются в коллоидном состоянии и неразличимы с помощью оптического микроскопа, но при наличии водной среды и в условиях высокой температуры с течением времени переходят в более крупные кристаллические образования. К концу запаривания гидросиликаты кальция, а также другие возникшие цементирующие вещества в зависимости от возраста будут иметь различную структуру: образовавшиеся в начале запаривания успеют в какой-то степени перекристаллизоваться; возникшие же на последней стадии запаривания будут еще находиться в виде тонкодисперсных субмикроскопических осадков.

При тепловлажностной обработке в автоклавах известково-песчаных изделий прочность их вначале возрастает, достигает некоторого максимума, а затем при длительном запаривании начинает снижаться. Это явление характерно для изделий и на других вяжущих веществах. Причиной прекращения роста прочности и ее падения следует считать затухание процессов возникновения новообразований и структурные изменения, происходящие в пленках новообразований.

В первые часы запаривания рост прочности известково-кремнеземистых изделий обусловливается интенсивным образованием гидросиликатов кальция тончайшей дисперсности, обладающих высокими клеящими (вяжущими) свойствами. С течением времени процесс возникновения гидро-

силикатов затухает вследствие образования пленок на песчинках, затрудняющих взаимодействие кремнезмеа и гидрата окиси кальция. Естественно, что это обстоятельство приводит и к постепенному снижению интенсивности роста прочности системы во времени. Но наряду с образованием высокодисперсных частичек гидросиликатов кальция с самого начала запаривания изделия идет параллельный процесс — увеличиваются размеры ранее образовавшихся частичек, которые превращаются в более крупные кристаллы. Укрупнение частичек гидросиликатов, обусловливающее уменьшение площади контактов между ними, вызывает снижение механических показателей твердеющей системы. С того момента, когда процесс укрупнения частичек вследствие перекристаллизации начинает преобладать над процессом образования новых частичек высокой дисперсности, уже создаются предпосылки не к росту, а к падению прочности изделия. Это подтверждается сопоставлением прочности изделий и удельной поверхности новообразований в образцах из известково-песчаных, цементно-песчаных и шлакопесчаных смесей. При запаривании прочность при сжатии образцов, а также удельная поверхность новообразований вначале возрастают до определенного максимума, зависящего от свойств исходных материалов и температуры тепловой обработки. Дальнейшее запаривание приводит к снижению механической прочности с уменьшением удельной поверхности частичек новообразований вследствие перекристаллизации.

Тем самым подтверждается справедливость гипотезы, по которой наибольшая прочность цементного камня, а следовательно, и изделия достигается при максимальной удельной поверхности новообразований.

Третья стадия запаривания начинается с момента прекращения доступа пара в автоклав и кончается в момент извлечения изделия из него. При охлаждении автоклава в теле изделий возникает интенсивное парообразование, что при чрезмерно быстром сбросе давления может нарушить структуру цементирующих веществ и понизить прочность изделия. Это обстоятельство надо учитывать при изготовлении изделий методом автоклавной обработки. Кроме механического воздействия пара на изделия в период его нагревания и охлаждения в автоклаве большое влияние оказывают термические напряжения.

Таким образом, на первой и на последней стадии запаривания изделия подвергаются значительным механическим воздействиям, сопротивляемость же материала их

разрушающему влиянию определяется комплексом физико-механических свойств изделия. Отсюда вытекает важный для практики вывод о том, что для каждого изделия, подвергаемого тепловлажностной обработке паром, существуют определенные критические скорости его нагревания и охлаждения.

При изготовлении известково-кремнеземистых автоклавных материалов успешно применяется молотая негашеная известь, обеспечивающая получение более прочных и долговечных изделий по сравнению с изготовляемыми на гашеной извести. В качестве кремнеземистого компонента используют преимущественно кварцевый песок, однако целесообразно применение и различных отходов металлургической, топливной и других отраслей промышленности (золы, шлаки, горелые породы и т. п.). На их основе получаются шлакосиликатные, золосиликатные и тому подобные автоклавные изделия.

Твердение известково-кремнеземистых (в частности, известково-песчаных) изделий в автоклавах интенсифицируют следующим образом.

1. Увеличивают реагирующую поверхность извести и кремнеземистого компонента (песка). Для этого негашеную известь размалывают совместно с песком в соотношении 1 : 1—1 : 2 по массе до удельной поверхности 3000—5000 см²/г; далее эту смесь, рассматриваемую как вяжущее, вводят в немолотый песок в количестве 15—30% массы смеси.

2. Подвергают изделия тепловлажностной обработке в автоклавах при давлении пара 0,8—1,5 МПа (8—15 атм изб.) и более, а следовательно, и при повышенных температурах (174,5—200° С). По данным П. И. Боженова и др., переход к автоклавной обработке изделий при более высоких давлениях пара позволяет сократить общую продолжительность цикла запаривания. Однако применение пара повышенного давления связано с увеличением стоимости автоклавов и котельных установок и в каждом конкретном случае должно быть экономически обосновано.

Вместе с тем ряд исследований показал возможность изготовления автоклавных материалов при пониженных давлениях пара (0,2—0,6 МПа, 2—6 атм изб.) с использованием в качестве добавок к основному сырью молотых металлургических и электротермофосфорных шлаков, зол, горелых пород, кирпичного боя и т. п.

3. Добавляют в известково-песчаные смеси материалы, более интенсивно реагирующие с известью, чем кварцевый

песок, например трепел, диатомит, некоторые вулканические породы, керамзит и т. п.

4. В соответствии с результатами исследований Х. С. Воробьева применяют смешанное вяжущее, содержащее 10—25% CaO, 30—50% β- или γ-двухкальциевого силиката и 30—50% кварцевого порошка. Такое вяжущее дает возможность получать автоклавные материалы с прочностью 100 МПа и более.

Эффективность влияния всех способов и особенно введения добавок на скорость твердения и свойства изделий зависит от свойств сырьевых компонентов и режимов водотепловой обработки, поэтому выбирать и применять их следует с учетом конкретных условий.

А. В. Волженским предложен метод тепловой обработки перегретым паром известково-кремнеземистых изделий с добавками таких растворимых веществ, как Na_2CO_3, NaOH, Na_2SO_4 и др. При этом создается возможность обработки при высоких температурах (200—400° С) и небольшом давлении пара 0,1—0,5 МПа (1—5 ат). Этот метод использован Е. Г. Казаковым для изготовления крупноразмерных изделий тепловой обработкой в формах-автоклавах.

Известково-песчаные изделия, полученные обработкой паром в автоклавах, при длительном нахождении в воздушной среде подвергаются воздействию углекислоты воздуха. При этом вначале карбонизируется несвязанный гидрат окиси кальция (если он остается после автоклавной обработки), а затем и та окись кальция, которая входит в состав гидросиликатов. Одновременно происходит разложение гидросиликатов с выделением кремнезема. Прочность изделий при этом либо не меняется, либо даже повышается.

Следует отметить, что гидросиликаты, приближающиеся по составу к двухосновным, обеспечивают повышенную долговечность известково-песчаных автоклавных изделий (при их службе в воздушной среде).

Известково-кремнеземистые материалы автоклавного твердения широко применяются в СССР при производстве разнообразных строительных изделий—от силикатного кирпича до крупных блоков и панелей, используемых в жилищном, промышленном и сельскохозяйственном строительстве. По производству силикатного кирпича СССР стоит на первом месте в мире (около 13 млрд. шт. в год). В больших количествах выпускаются также силикатобетонные, в том числе армированные сталью, блоки и панели из известково-песчаных мелкозернистых бетонов, что особенно важно для районов, бедных крупным заполнителем. Широко развито

и изготовление теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструктивных крупных изделий из ячеистых бетонов объемной массой 300—800 кг/м³.

Широкое распространение исходного сырья, низкая его стоимость, а также высокомеханизированные процессы производства с автоклавной обработкой и циклом изготовления изделий 8—12 ч (что пока недостижимо при других методах производства) обусловливают пониженную стоимость получаемой продукции. Стоимость силикатобетонных изделий, в том числе крупных армированных, обычно на 15—20% меньше стоимости бетонных на основе цемента. Строительные же их качества равноценны. Капиталовложения на организацию производства силикатобетонных изделий примерно на 10% меньше капиталовложений в производство железобетонных изделий. В ближайшие годы предстоит дальнейшее увеличение производства крупноразмерных изделий и конструкций, технология которых впервые разработана в СССР.

8. СВОЙСТВА ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ И ОБЛАСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

По ГОСТ 9179—77 строительная воздушная известь разделяется на три сорта (табл. 12).

П л о т н о с т ь негашеной извести колеблется в пределах 3,1—3,3 г/см³ и зависит главным образом от температуры обжига, наличия примесей, недожога и пережога. Плотность гидратной извести зависит от степени ее кристаллизации и равна для $Ca(OH)_2$, кристаллизованной в форме гексагональных пластинок, 2,23 и аморфной 2,08 г/см³.

О б ъ е м н а я м а с с а комовой негашеной извести в куске в большой мере зависит от температуры обжига и возрастает с 1,6 (известь, обожженная при температуре 800° С) до 2,9 г/см³ (длительный обжиг при температуре 1300° С). Объемная масса для извести других видов следующая: для молотой негашеной извести в рыхлонасыпном состоянии 900—1100, в уплотненном — 1100—1300 кг/м³; для гидратной извести (пушонки) в рыхлонасыпном состоянии 400—500, в уплотненном — 600—700 кг/м³; для известкового теста 1300—1400 кг/м³.

П л а с т и ч н о с т ь, обусловливающая способность вяжущего придавать строительным растворам и бетонам удобообрабатываемость,—важнейшее свойство извести. Пластичность извести связана с ее высокой водоудерживающей способностью. Тонкодисперсные частички гидрата окиси

Таблица 12. Технические требования к строительной воздушной извести (по ГОСТ 9179—77)

Показатели	Кальциевая известь			Магнезиальная и доломитовая известь		
	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
А. Известь негашеная						
Содержание активных CaO+MgO в пересчете на сухое вещество, %, не менее:						
в извести без добавок	90	80	70	85	75	65
в извести с добавками	65	55	—	60*	50	—
Содержание активной MgO, %, не более	5	5	5	20 (40)	20 (40)	20 (40)
Содержание CO_2, %, не более	3	5	7	5	8	11
Содержание негасящихся зерен в негашеной комовой извести, %, не более	7	11	14	10	15	20

* В скобках указано содержание MgO для доломитовой извести.

Продолжение табл. 12

Показатели	1-й сорт	2-й сорт
Б. Известь гидратная		
Содержание активных CaO+MgO в пересчете на сухое вещество, %, не менее:		
в извести без добавок	67	60
в извести с добавками	50	40
Содержание CO_2, %, не более	3	5
Влажность извести, %, не более	5	5
Остаток частиц, %, не более на ситах:		
№ 02	7	7
№ 008	15	15

кальция, адсорбционно удерживая на своей поверхности значительное количество воды, создают своеобразную смазку для зерен заполнителей в растворной или бетонной смеси, уменьшая трение между ними. Вследствие этого известковые растворы обладают высокой удобообрабатываемостью, легко и равномерно распределяются тонким слоем на поверхности кирпича или бетона, хорошо сцепляются с ними, отличаются водоудерживающей способностью даже при нанесении на кирпичные и другие пористые основания.

Все это благоприятно отражается на производительности труда при кладочных и штукатурных работах, на их качестве, а также на долговечности кладки и штукатурки, так как разрушение отвердевших растворов прежде всего начинается в тех местах, где имеются неплотности, каверны, крупные поры, обусловленные, в частности, неудобообрабатываемостью раствора в момент укладки. Известь до сих пор является одним из основных материалов для изготовления чисто известковых и сложных (известково-цементных, известково-гипсовых и т. п.) строительных растворов.

Чем активнее известь и полнее она гасится, чем больше выход известкового теста из 1 кг комовой извести, чем дисперснее частички извести, тем больше ее пластичность.

Водопотребность и водоудерживающая способность строительной извести высокие и зависят от вида извести и дисперсности ее частиц. Для изготовления известковых кладочных растворов обычно расходуется воды 300—350 л и более на 1 м³. Повышенной водопотребностью и водоудерживающей способностью обладает гашеная известь в виде порошка или теста, пониженной— молотая негашеная известь. Поэтому из негашеной молотой извести можно приготовлять растворы и бетоны с пониженным водосодержанием, более высокой плотностью и, следовательно, прочностью. Удобообрабатываемость же растворных смесей на молотой негашеной извести меньше, чем на гашеной извести.

Скорость схватывания. Растворы на гашеной извести схватываются очень медленно. Образцы размером 7,07×7,07×7,07 см из раствора на этом виде извести приходится выдерживать в формах в течение 5—7 сут до приобретения ими некоторой прочности, позволяющей их расформовывать. Схватывание несколько ускоряется при сушке образцов. Растворы на молотой негашеной извести схватываются через 15—60 мин после затворения. Скорость их схватывания зависит от скорости гидратации окиси кальция и условий твердения.

Объемные изменения. При твердении растворов и бетонов, изготовленных из строительной воздушной извести, возможны объемные изменения в основном трех видов: неравномерное изменение объема, обусловленное

замедленной гидратацией частичек пережога; усадка и набухание; изменения, вызванные температурной деформацией.

Неравномерные изменения объема весьма опасны для сохранности растворов, бетонов или изделий из них, так как пережженные частицы CaO и MgO гидратируются с увеличением объема в уже затвердевшем известковом камне. Возникающие при этом напряжения достигают критических значений и вызывают растрескивание изделий, деформацию кладки и т. п. Поэтому стандарт ограничивает содержание в извести негасящихся зерен, среди которых обычно присутствуют и частицы пережога. При значительном содержании в извести негасящихся зерен (но не более, чем это предусмотрено стандартом) ее целесообразно перед употреблением тонко измельчать, а при гашении применять наиболее совершенные способы и аппараты или гасить известь в барабанах под давлением пара.

Приемы устранения неравномерных изменений объема в начальном периоде схватывания и твердения растворов и бетонов на молотой негашеной извести были рассмотрены ранее.

При твердении на воздухе известковые растворы и бетоны, особенно изготовленные на гашеной извести, дают значительную усадку. Это объясняется тем, что при испарении воды уплотняется известковый раствор: в нем образуются сетка пор и тончайшие капилляры, частично заполненные водой, в которых возникают силы капиллярного давления, стягивающие частички вяжущего вещества и заполнителей. Чем выше содержание вяжущего и воды в растворах и бетонах, тем больше их усадка при высыхании во время твердения в воздушной среде. При длительном действии воды растворы и бетоны на извести теряют прочность.

Температурные деформации в начальный период схватывания и твердения наиболее характерны для бетонов и растворов на молотой негашеной извести. При ее взаимодействии с водой происходит интенсивное тепловыделение, в результате которого в ряде случаев изделия разогреваются до температуры 60—70 °С и более. Так как при этом условия для рассеивания тепла на наружных поверхностях почти всегда лучше, чем во внутренних зонах, то в изделии неизбежно возникает перепад температуры, а следовательно, и неравномерные температурные деформации. В результате более холодные поверхностные слои изделия оказываются в растянутом состоянии, что сопровождается, зачастую, появлением трещин.

Интенсивность тепловыделения и температурных деформаций возрастает с увеличением тонкости помола извести, снижением водоизвесткового (*В/И*) отношения и, наоборот, уменьшается при введении в смесь добавок, замедляющих скорость гидратации окиси кальция.

Неравномерные температурные деформации могут быть уменьшены, если создать в массивных изделиях технологические пустоты, обеспечивающие более равномерное разогревание и охлаждение материала.

При твердении извести зимой интенсивное тепловыделение желательно. Высокая экзотермичность молотой негашеной извести предотвращает быстрое замерзание растворов и бетонов и ускоряет их высыхание.

П р о ч н о с т ь растворов и бетонов на строительной воздушной извести прежде всего зависит от условий ее твердения. Медленно твердеют при обычных температурах (10—20° С) и через месяц приобретают небольшую прочность (0,5—1,5 МПа) растворы на гашеной извести. Гидратное твердение растворов на молотой негашеной извести дает возможность через 28 сут воздушного твердения получать их с прочностью при сжатии до 2-3 МПа. Наконец, при автоклавном твердении можно легко изготовлять плотные известково-песчаные бетоны с прочностью при сжатии до 30—40 МПа и более. Прочность растворов и бетонов на строительной извести возрастает также с увеличением ее активности и уменьшением до некоторого предела водоизвесткового отношения.

Д о л г о в е ч н о с т ь известковых растворов и бетонов зависит от вида извести и условий ее твердения.

Известковые растворы и бетоны—вполне воздухостойкие материалы. В воздушно-сухих условиях создаются наиболее благоприятные условия для их упрочнения вследствие карбонизации гидрата окиси кальция углекислотой воздуха. Во влажных условиях известковые строительные растворы и бетоны, отвердевшие в обычных температурных условиях, постепенно теряют прочность и разрушаются. Разрушение при этом наступает особенно быстро, если бетоны то замерзают, то оттаивают. Чем активнее в растворах и бетонах прошли процессы карбонизации извести, тем они более водостойки и морозостойки. Об этом убедительно свидетельствует длительная сохранность многих фасадов зданий, оштукатуренных известковыми растворами.

Известково-песчаные бетоны и изделия автоклавного твердения, особенно изготовленные на молотой негашеной извести, характеризуются высокой водо- и морозостойкостью.

В этом отношении они практически равноценны изделиям из бетонов на цементах.

Из строительной воздушной извести изготовляют:

растворы, предназначенные для наземной кладки частей зданий и штукатурок, работающих в воздушно-сухих условиях;

бетоны низких марок, применяемые в конструкциях, работающих в воздушно-сухих условиях;

плотные и ячеистые силикатные (автоклавные) изделия, в том числе крупные блоки и панели;

легкобетонные камни, теплоизоляционные и другие материалы автоклавного твердения;

смешанные гидравлические вяжущие (известково-шлаковые и известково-пуццолановые цементы);

известковые красочные составы.

Широкое применение извести в строительстве обусловлено тем, что она является местным вяжущим веществом. Сырье и топливо для ее получения имеются почти повсюду, а организация производства связана с относительно невысокими капиталовложениями — порядка 30—35 руб. на 1 т годовой мощности предприятия.

Часть третья

ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава VII

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ ИЗВЕСТЬ И РОМАНЦЕМЕНТ

1. ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ИЗВЕСТЬ

Гидравлической известью называют продукт, получаемый обжигом не до спекания мергелистых известняков, содержащих 6—25% глинистых и тонкодисперсных песчаных примесей.

По ГОСТ 9179—77 строительную гидравлическую известь выпускают в виде тонкоизмельченного порошка, при просеивании которого остаток частиц на ситах № 02 и 008 не превышает соответственно 1 и 15%.

Мергелистые известняки, кроме глинистых примесей, обычно содержат включения углекислого магния и некоторые другие примеси. Так как гидравлическую известь изготовляют из природного сырья без специальной переработки в искусственные смеси однородного состава, то для ее получения необходимо применять мергелистые известняки с возможно равномерным распределением в них глинистых и других включений. При этом также учитывают, в виде каких соединений находятся в известняке те или иные примеси, так как от этого в значительной мере зависит качество получаемого продукта.

Гидравлическую известь обычно характеризуют гидравлическим или основным модулем, представляющим собой отношение процентного содержания по массе окиси кальция к процентному содержанию кислотных окислов:

$$OM = \frac{CaO\,\%}{Si(O_2 + Al_2\,O_3 + Fe_2\,O_3)\,\%}.$$

Для гидравлической извести численное значение основного модуля колеблется в пределах 1,7—9. В зависимости от этого модуля различают сильногидравлическую и слабогидравлическую известь. У первой гидравлический модуль равен 1,7—4,5, у второй — 4,5—9. При гидравлическом модуле меньше 1,7 получают романцемент, а если он больше 9, — то воздушную известь.

Гидравлическая известь после предварительного твердения на воздухе твердеет в воде и во влажной среде.

Производство гидравлической извести включает следующие основные операции: добычу и подготовку мергелистого известняка, его обжиг и помол. Добывают, дробят и сортируют мергелистый известняк теми же способами и с помощью таких же механизмов, как и при производстве воздушной извести. Обжигают мергелистый известняк в зависимости от его состава и структуры при температуре 900—1100° С. Температура обжига тем ниже, чем больше в сырье глинистых и магнезиальных примесей. При обжиге мергелистых известняков, как и при обжиге воздушной извести, углекислые кальций и магний разлагаются, происходит также взаимодействие между этими соединениями и окисями кальция и магния и песчаными и глинистыми примесями. Эти реакции проходят главным образом в твердом состоянии.

В результате обжига сырья при температуре 900—1100° С получается продукт, состоящий обычно из свободной окиси кальция, неразложившегося углекислого кальция, а также β-двухкальциевого силиката (β-C_2S), образующегося преимущественно при взаимодействии $CaCO_3$ с примесями тонкодисперсного кварца. При наличии в исходном сырье углекислого магния обжиг приводит к образованию, кроме указанных соединений, также $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ и свободной окиси магния. Гидравлическая активность извести и прочность при твердении прямо зависят от наличия C_2S, C_2AS, железистых соединений и отчасти сульфата кальция.

Для обжига гидравлической извести применяют главным образом шахтные печи с выносными полугазовыми топками или топками полного сгорания. Применяют также и вращающиеся печи. Расход условного топлива при обжиге гидравлической извести ниже, чем при обжиге воздушной, и составляет обычно для шахтных печей 12—14% массы готового продукта.

Обожженную известь дробят и затем измельчают в мельницах обычно до остатка на сите № 008 не более 5—7%.

Гидравлическую известь отгружают потребителю в цементовозах, контейнерах или в бумажных битуминизированных мешках.

При схватывании и твердении молотой гидравлической извести протекают физико-химические процессы, характерные для твердения молотой негашеной извести, с одной стороны, и гидравлических вяжущих веществ, с другой. Вначале, как и при воздушном твердении молотой негашеной извести, содержащаяся в гидравлической извести окись кальция гидратируется в $Ca(OH)_2$. Затем при твердении во влажной среде силикаты, алюминаты и ферриты кальция постепенно гидратируются, образуются соответствующие гидраты в субкристаллическом гелевидном состоянии. Протекающие при этом физические процессы, как и при твердении других гидравлических вяжущих веществ, способствуют их постепенному уплотнению и росту прочности.

Специфические свойства этой извести обусловливают необходимость обеспечивать вначале воздушно-сухие условия твердения, а затем — влажные (для гидратации силикатов, алюминатов и ферритов кальция). При этом чем больше в извести свободной окиси кальция, тем более продолжительным должно быть начальное твердение в воздушной среде.

Свойства гидравлической извести. Плотность 2,6—3 г/см³; объемная масса в рыхлонасыпанном состоянии 700—800 кг/м³, в уплотненном — 1000—1100 кг/м³.

Пластичность и удобообрабатываемость строительных растворов на гидравлической извести при

Таблица 13. **Требования ГОСТ 9179—77 к химическому составу слабо- и сильногидравлической извести**

Показатели	Слабогидравлическая известь	Сильногидравлическая известь
Содержание активных $CaO+MgO$ на сухое вещество, %:		
не менее	40	5
не более	65	40
Содержание активной MgO, %, не более	6	6
Содержание CO_2, %, не более	6	5

прочих равных условиях меньше, чем растворов на воздушной извести. Гидравлическая известь — медленносхватывающееся вяжущее вещество. В зависимости от содержания в ней свободной окиси кальция сроки схватывания колеблются до начала схватывания в пределах 0,5—2 и конца — 8—16 ч.

Равномерность изменения объема при твердении зависит главным образом от содержания в гидравлической извести грубоизмельченных зерен свободной CaO, а также MgO (при использовании доломитизированных мергелистых известняков). По ГОСТ 9179—77 содержание активной MgO в гидравлической извести допускается не более пределов, указанных в табл. 13.

Равномерность изменения объема при твердении гидравлической извести устанавливают обычно испытанием образцов в виде лепешек, изготовленных из теста. Известь считается выдержавшей испытания, если после 7 сут предварительного твердения в воздушно-влажных условиях на лепешках, помещенных затем на 10 сут в воду, не обнаруживают трещин и искривлений.

Прочность. При правильно выбранном режиме твердения строительные растворы и бетоны на гидравлической извести обладают более высокой прочностью, чем на воздушной. На гидравлической извести можно изготовлять растворы пластичной консистенции с прочностью при сжатии через 28 сут твердения 1,5—2,5 МПа и больше. Их прочность тем выше, чем меньше содержание свободных CaO и MgO в используемой извести.

По ГОСТ 9179—77 при испытании гидравлической извести образцы-кубы размером 7,07 × 7,07 × 7,07 см из малопластичного раствора состава 1 : 3 (по массе) с нормальным вольским песком должны иметь прочность при сжатии: сильногидравлическая известь — через 28 сут комбинированного хранения 5 МПа (50 кгс/см²), слабогидравлическая — через 28 сут не менее 1,7 МПа (17 кгс/см²). При этом образцы в течение первых 24 ч хранят в формах в ванне с гидравлическим затвором, затем извлекают из форм и хранят 6 сут в ванне над водой и далее хранят в течение 21 сут погруженными в воду.

Растворы и бетоны на гидравлической извести отличаются сравнительно высокой долговечностью при применении их в конструкциях, находящихся в воздушной среде и во влажных условиях. При попеременном увлажнении и высушивании или замораживании и от-

таивании стойкость растворов и бетонов заметно снижается вследствие понижения их плотности.

Гидравлическую известь наряду с воздушной используют для изготовления штукатурных и кладочных растворов. Однако в отличие от воздушной извести на ней можно получать растворы, пригодные для эксплуатации как в сухих, так и во влажных средах. Употреблять гидравлическую известь можно при изготовлении легких и тяжелых бетонов низких марок, применяемых в различных частях зданий На ее основе изготовляют смешанные цементы — известково-шлаковые, известково-пуццолановые и др.

2. РОМАНЦЕМЕНТ

Романцементом называют продукт тонкого помола обожженных не до спекания чистых и доломитизированных мергелей, содержащих не менее 25% глинистых примесей. В романцемент для регулирования его свойств можно вводить до 5% гипса различных модификаций, а также до 15% активных минеральных добавок.

Сырьем для производства романцемента служат мергели — природная смесь углекислого кальция и глин. Наиболее желательны мергели с таким соотношением между известняковой и глинистой частями, при котором в процессе обжига не до спекания получается продукт, не содержащий свободной окиси кальция. В романцементе вся окись кальция должна быть связана в силикаты, алюминаты и ферриты кальция Этого обычно достигают при применении мергелей со сравнительно невысоким содержанием в них углекислого кальция, характеризующихся гидравлическим модулем, равным 1,1—1,7.

Романцементы с повышенными вяжущими свойствами получают из мергелей с пониженным содержанием углекислого магния (не более 5—8%).

Кроме химического состава сырья на качество романцемента, как и гидравлической извести, в значительной мере влияют структура мергелей, характер и равномерность распределения в них различных примесей, дисперсность кварцевых и других включений и т. п.

Производство романцемента в основном заключается в добыче мергеля, его дроблении на куски требуемого размера, обжиге и последующем помоле обожженного материала.

Обжиг при малом содержании в сырье углекислого магния ведут при температуре 1000—1100° С, магнезиальные мергели обжигают при 800—900° С. Более высокая температура может вызывать пережог MgO, и конечный продукт будет неравномерно изменяться в объеме. При обжиге мергеля происходит диссоциация углекислого кальция и магния, при этом активно проходят реакции в твердом состоянии. В результате окись кальция почти полностью связывается в силикат кальция C_2S, алюмосиликат C_2AS, алюминаты кальция CA и C_5A_3, феррит C_2F и алюмоферрит кальция C_4AF, придающие романцементу способность к гидравлическому твердению.

Обжиг ведут в основном в шахтных печах (пересыпных или с выносными топками), а иногда и во вращающихся. Расход условного топлива на обжиг в шахтных пересыпных печах составляет 12—14%, а в печах с выносными топками — 14—16% массы получаемого продукта.

В романцементе нормального обжига обычно нет свободной окиси кальция или она содержится в незначительном количестве (до 2—3%).

Романцемент измельчают в шаровых мельницах чаще совместно с гипсом (3—5%) и гидравлическими добавками (до 10—15%), так как при этом получается более однородный продукт. Романцемент по СНиП I-В.2-69 следует измельчать до прохождения через сито № 02 не менее 9% материала и через сито № 008 не менее 75% массы просеиваемой пробы Однако рациональнее измельчать продукт до прохода через сито № 008 не менее 93—95% материала. Такое измельчение способствует значительному улучшению вяжущих свойств.

Схватывание и твердение романцемента обусловлены гидратацией тех соединений, которые образовались при его обжиге. При этом возникают гидросиликаты кальция группы CSH (B) при отношении $CaO : SiO_2$ в пределах 1,2—1,5, трехкальциевый гидроалюминат (C_3AH_6), двух- или трехкальциевый гидроферрит C_2FH_n.

Гипс в романцементе взаимодействует с наиболее легко растворимыми его компонентами — алюминатами кальция —и переводит их в труднорастворимый эттрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, замедляющий схватывание. В данном случае гипс выполняет ту же роль, что и при твердении портландцемента.

Свойства романцемента Плотность колеблется в пределах 2,6—3 г/см³ Объемная масса в рыхлонасыпанном состоянии 800—1000 кг/м³, в уплотненном — 1000—1300 кг/м³.

Сроки схватывания зависят от содержания алюминатов кальция, тонкости помола и количества вводимого гипса. Для романцемента характерны сравнительно быстрое начало схватывания и замедленный конец По СНиП I-В.2-69 начало схватывания должно наступить не ранее 20 мин, а конец схватывания должен наступать не позднее 24 ч после затворения водой.

Равномерность изменения объема при твердении романцемента зависит главным образом от наличия в нем свободной окиси кальция и пережженных частиц окиси магния. Этот показатель определяют, выдерживая образцы-лепешки в парах кипящей воды, а также испытанием их в автоклаве. Если лепешки через 7 сут предварительного выдерживания в воздушно-влажных условиях не растрескиваются, то романцемент будет равномерно изменяться в объеме.

Прочность. По СНиП I-В.2-69 романцемент выпускают четырех марок: 25, 50, 100 и 150 Марки романцемента определяют по значению предела прочности при сжатии образцов-кубов размером 7,07 × 7,07 × 7,07 см, изготовленных их жесткого раствора состава 1 : 3 (по массе) и испытываемых через 28 сут комбинированного хранения (7 сут во влажной среде и 21 сут в воде) При этом образцы должны иметь прочность при сжатии не меньше значений, указанных в табл 14.

Интенсивность твердения романцемента в большой степени зависит от температуры и влажности окружающей среды. В начальный период (7 сут) наиболее благоприятны для его твердения воздушно-влажные условия. Повышение температуры окружающей среды заметно ускоряет твердение, при пониженных же температурах (5—10° С) оно резко замедляется.

Активность романцемента заметно снижается при длительном его хранении на складе (более 2—3 мес).

Строительные растворы и бетоны на романцементе отличаются от полученных на гидравлической извести более высокой стойко-

Таблица 14. **Требования к прочности на сжатие романцемента**

Марка цемента	Предел прочности при сжатии, МПа (кгс/см²)	
	через 7 сут	через 28 сут
25	1,2 (12)	2,5 (25)
50	2,5 (25)	5 (50)
100	5 (50)	10 (100)
150	7,5 (75)	15 (150)

стью при эксплуатации во влажных условиях и при попеременном увлажнении и высушивании. В сухих условиях их стойкость меньше стойкости растворов и бетонов на гидравлической извести.

Применяют романцемент для изготовления бетонов низких марок и растворов, используемых при возведении наземных и подземных частей зданий. Его используют также при штукатурных работах. Вследствие невысокой механической прочности романцемент не применяют для изготовления железобетонных конструкций. Он может быть использован также в производстве стеновых камней и мелких блоков, особенно с применением обработки паром.

Глава VIII

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

1. СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера с гипсом, а иногда и со специальными добавками.

Клинкер получают обжигом до спекания тонкодисперсной однородной сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины или некоторых других материалов (мергеля, доменного шлака и пр.). При этом обеспечивается преимущественное содержание в нем высокоосновных силикатов кальция (70—80%). Продукт, соответствующий по составу цементному клинкеру, может быть получен также путем полного расплавления сырьевой смеси.

Гипс в портландцемент добавляют для регулирования скорости схватывания и некоторых других свойств. Клинкерный порошок без гипса при смешивании с водой быстро схватывается и затвердевает в цементный камень, который характеризуется пониженными техническими свойствами.

По вещественному составу (ГОСТ 10178—76) различают портландцемент без добавок, портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент. В портландцемент с минеральными добавками разрешается вводить гранулированные доменные и электротермофосфорные шлаки в количестве до 20% массы вяжущего, активные добавки осадочного происхождения (кроме глиежей) не более 10%. Другие активные добавки (вулканического происхождения, глиежи) допускается вводить до 15% массы получаемого цемента. Шлакопортландцемент должен содержать доменные или электротермофосфорные шлаки не менее 21 и не более 60% массы вяжущего. При производстве цемента для интенсификации процесса помола допускается введение специальных добавок в количестве до 1% массы вяжущего.

Свойства портландцемента определяются прежде всего качеством клинкера. Вводимые в него добавки предназначены для их регулирования.

Портландцемент и его разновидности являются основным материалом в современном строительстве. Он позволяет возводить бетонные и железобетонные конструкции самых разнообразных зданий и сооружений. Жилищно-гражданское, промышленное, сельскохозяйственное, гидротехническое, горное, дорожное, ирригационное — вот неполный перечень видов строительства, где с успехом применяют бетон и железобетон на портландцементе.

Гигантские темпы строительства в нашей стране обусловили резкий рост производства цемента с 15 млн. т в 1953 г. до 122 млн. т в 1975 г. Еще в 1962 г. наша страна по производству цемента вышла на первое место в мире.

В 1980 г. выпуск его намечено довести до 143—146 млн. т. Неуклонно улучшается качество цемента и, в частности, повышаются его прочностные показатели. Более 22% общего выпуска цементов будет аттестовано Знаком качества. Расширяется ассортимент, выпускается целый ряд специальных видов цемента для различных областей строительства. Мощному развитию производства и рациональному применению цементов в строительстве способствуют плодотворные исследования советских ученых в этой области, проводимые в многочисленных научно-исследовательских институтах, а также в высших учебных заведениях.

2. КЛИНКЕР, ЕГО ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Портландцементный клинкер обычно получают в виде спекшихся мелких и более крупных гранул и кусков размером до 10—20 или до 50—60 мм в зависимости от типа печи.

По микроструктуре клинкер, получаемый спеканием, представляет собой сложную тонкозернистую смесь многих кристаллических фаз и небольшого количества стекловидной фазы.

Химический состав клинкера колеблется в сравнительно широких пределах. Главными окислами цементного клинкера являются окись кальция CaO, двуокись кремния SiO_2, окись алюминия Al_2O_3 и окись железа Fe_2O_3, суммарное содержание которых достигает обычно 95—97%. Кроме них в состав клинкера в виде различных соединений в небольших количествах могут входить окись магния MgO, серный ангидрид SO_3, двуокись титана TiO_2, окись хрома Cr_2O_3, окись марганца Mn_2O_3, щелочи Na_2O и K_2O, фосфорный ангидрид P_2O_5 и др.

Обычно содержание этих окислов в клинкере колеблется в следующих пределах (%):

CaO	63—66
SiO_2	21—24
Al_2O_3	4—8
Fe_2O_3	2—4
MgO	0,5—5
SO_3	0,3—1
Na_2O+K_2O	0,4—1
$TiO_2+Cr_2O_3$	0,2—0,5
P_2O_5	0,1—0,3

Химический анализ клинкера проводят по методике, регламентированной ГОСТ 5382—65. При этом определяют обычно общее процентное содержание окиси кальция, как связанной, так и находящейся в свободном состоянии; двуокиси кремния SiO_2; полуторных окислов Fe_2O_3 и Al_2O_3; окиси магния MgO; серного ангидрида SO_3; окислов щелочных металлов Na_2O и K_2O; P_2O_5; Mn_2O_3; TiO_2; Cr_2O_3, а также нерастворимого остатка и потерь при прокаливании.

Повышенное содержание окиси кальция (при условии обязательного связывания в химические соединения с кислотными окислами) обусловливает обычно повышенную скорость твердения портландцемента, его высокую конечную прочность, но несколько пониженную водостойкость. Цементы с повышенным содержанием кремнезема в составе клинкерной части характеризуются пониженной скоростью твердения в начальные сроки при достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки; они отличаются повышенными водо- и сульфатостойкостью.

При повышенном количестве Al_2O_3, а следовательно, и алюминатов в составе цементов последние приобретают способность к ускоренному твердению в начальные сроки. Цемент при повышенном содержании глинозема характеризуется меньшими водостойкостью, сульфатостойкостью и морозостойкостью.

Соединения окиси железа способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые окисью железа, при низком содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым. Относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, они в дальнейшем достигают высокой прочности. Цементы с повышенным количеством окиси железа отличаются высокой стойкостью по отношению к действию сульфатных вод.

Повышенное содержание в клинкере окиси магния вызывает неравномерность изменения объема цемента при твердении. По стандарту MgO в клинкере должно быть не больше 5%.

Ангидрид серной кислоты SO_3 в виде гипса необходим для регулирования сроков схватывания портландцемента. По стандарту № 10178—76 его содержание ограничивается пределами 1,5-3,5%. Более высокое содержание SO_3 может вызвать неравномерное изменение объема цемента вследствие образования гидросульфоалюмината кальция.

Двуокись титана TiO_2 входит в клинкер с глинистым компонентом сырьевой смеси в количестве 0,1—0,5%. При таком ее содержании она способствует лучшей кристаллизации клинкерных минералов; при содержании 2—4% TiO_2, замещая часть кремнезема, способствует повышению прочности цемента, а при большем содержании снижает ее. Количество окиси марганца Mn_2O_3 в клинкере обычно не превышает 1—2% и существенно не влияет на физико-механические свойства цемента.

Фосфорный ангидрид P_2O_5 и окись хрома Cr_2O_3 в небольшом количестве (0,1—0,3%) оказывают легирующее действие на клинкер, увеличивая интенсивность твердения цемента в первые сроки и повышая его конечную прочность. При большем их количестве (1—2%) скорость твердения цементов замедляется, а прочность снижается.

Щелочи $K_2O + Na_2O$ обычно присутствуют в клинкерах в количестве до 0,5—1%, причем содержание K_2O, как правило, в несколько раз больше, чем Na_2O. Если щелочей более 1%, то они вызывают непостоянство сроков схватывания цемента и образование выцветов на поверхности растворов или бетонов. Щелочные соединения могут явиться также причиной опасных деформаций в гидротехнических бетонах, изготовляемых на заполнителях, содержащих кремнистые сланцы, опаловидные и другие аморфные видо-

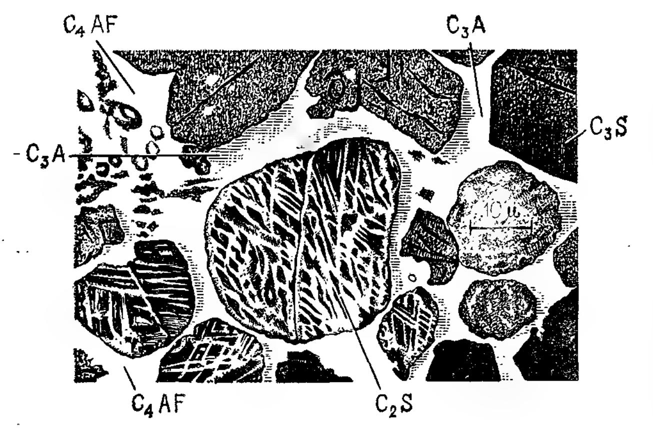


Рис. 21. Микрофотография протравленного шлифа портландцементного клинкера (по Тройер)

изменения кремнезема. Поэтому для изготовления таких бетонов рекомендуется применять цементы, содержащие не более 0,6% щелочей (в пересчете на окись натрия). В клинкерах заводского изготовления при химическом анализе может обнаруживаться так называемый нерастворимый (в HCl) остаток, который состоит обычно из кварцевых частичек, не вступивших в реакцию с CaO во время обжига.

Прокаливанием проб цементов при 1000—1200° С в процессе химического анализа определяют потери при прокаливании. Они имеют большее практическое значение для характеристики готового портландцемента, чем клинкера, так как свидетельствуют о сроке хранения вяжущего, вызвавшем частичную гидратацию клинкерных минералов и переход свободной CaO в $Ca(OH)_2$.

Минералогический состав клинкера. В клинкере обычного состава главные окислы образуют силикаты, алюминаты и алюмоферриты кальция в виде минералов кристаллической структуры, часть их входит в стекловидную фазу.

Рассмотрение шлифов цементного клинкера под микроскопом (рис. 21) показывает, что он состоит преимущественно из кристаллов минералов-силикатов, между которыми размещается так называемое промежуточное вещество. Последнее в свою очередь включает алюминаты и алюмоферриты кальция в кристаллическом виде, а также стекловидную фазу.

Основными минералами цементного клинкера являются алит $3CaO \cdot SiO_2$ или C_3S и белит $2CaO \cdot SiO_2$ или C_2S*.

Алит — важнейший клинкерный минерал-силикат, определяющий высокую прочность, быстроту твердения и ряд других свойств портландцемента. В клинкере он содержится обычно в количестве 45—60%. По современным данным алит рассматривают как твердый раствор трехкальциевого силиката и небольшого количества MgO, Al_2O_3, P_2O_5, Cr_2O_3 и др. Хотя содержание этих примесей в трехкальциевом силикате и небольшое (2—4%), но они определенным образом влияют на его структуру и свойства. Таким образом, следует различать трехкальциевый силикат, получаемый в лабораторных условиях из химически чистых компонентов, и алит, образующийся в цементном клинкере.

Трехкальциевый силикат встречается в трех полиморфных модификациях. При этом чистый C_3S обычно кристаллизуется в триклинной форме, примеси же переводят структуру в моноклинную (в цементах), а иногда в тригональную.

Кристаллы алита имеют обычно шестигранную или прямоугольную форму, которая хорошо просматривается в полированных шлифах клинкера и отраженном свете. В проходящем свете кристаллы алита бесцветны и имеют слабое двухпреломление с показателями светопреломления $N_g = 1{,}723$ и $N_p = 1{,}1717$ и неясно выраженную спайность в одном направлении. Его плотность 3,15 г/см^3.

Чистый C_3S устойчив в интервале температур от 1200—1250 до 1900—2070° С. Ниже указанных температур C_3S разлагается на C_2S и CaO, а при температуре выше 2070° С плавится. Практическое значение имеет нижняя темпера-

* В химии и технологии вяжущих веществ для удобства написания формул приняты особые сокращенные обозначения, в которых окислы обозначаются первой буквой формулы, индексы около букв соответствуют числу молекул данного окисла в формуле. Так, $3CaO \cdot SiO_2$ выражают в виде C_3S, а $3CaO \cdot Al_2O_3$ — в виде C_3A и т. д.

турная область, так как после обжига клинкер, охлаждаясь, находится некоторое время при температуре 1200—1250° С, что может вызвать его разложение и, следовательно, ухудшение качества. При обычных температурах возможность его разложения резко уменьшается вследствие большого переохлаждения.

На прочность и другие свойства портландцемента значительно влияют форма кристаллов алита в клинкере, их размеры, распределение по величине, степень закристаллизованности и др. Петрографические исследования показали, что клинкеры, используемые для изготовления цемента марок 600—700, характеризуются разными размерами кристаллов алита с преимущественным содержанием мелких кристаллов величиной 3—20 мкм. При этом важно преобладание кристаллов правильной призматической или гексагональной формы. По данным Гжимека, цементы приобретают тем большую прочность и скорость твердения, чем выше отношение длинной оси шестигранных кристаллов алита к короткой.

Н. А. Торопов, С. Д. Окороков, Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, М. М. Сычев, Л. Д. Ершов и др. установили положительное влияние на прочность портландцементов малых количеств $CaSO_4$, CaF_2, P_2O_5, TiO_2, Cr_2O_3, содержащихся в сырье или специально вводимых в сырьевые смеси соединений. Присутствие их в обжигаемых смесях в количестве 0,1—0,5% оказывает легирующее действие на алит и позволяет получать цементы с повышенной активностью. Однако механизм их действия изучен недостаточно. Можно полагать, что такие вещества в процессе обжига способствуют образованию в клинкере кристаллов алита с наиболее благоприятной структурой и размерами и одновременно затрудняют возникновение других клинкерных минералов, например C_3A, отличающихся пониженной прочностью.

Белит—второй основной минерал портландцементного клинкера, отличается медленным твердением, но обеспечивает достижение высокой прочности при длительном твердении портландцемента.

Белит, как и алит, представляет собой твердый раствор β-двухкальциевого силиката (β-$2CaO \cdot SiO_2$) и небольшого количества (1—3%) таких примесей, как Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 и др. Он содержится в клинкерах обычных портландцементов в количестве 15—30% и обозначается формулой β-C_2S (т. е. без учета примесей).

Установлено существование четырех полиморфных форм двухкальциевого силиката: α-C_2S, α′-C_2S, β-C_2S, γ-C_2S. По Н. А. Торопову, имеется еще пятая модификация — β′-C_2S. α-модификация устойчива в пределах температур от 2130 (температура плавления) до 1425° С, ниже которой переходит в α′-форму. В промышленных клинкерах вследствие трудности стабилизации α-C_2S практически не обнаруживается. α′-C_2S стабилен в области 1425—830° С (по Нерсу). При более низкой температуре в условиях медленного охлаждения решетка чистого α′-C_2S перестраивается в решетку стабильного при низких температурах γ-C_2S. При быстром охлаждении α′-C_2S переходит при 670° С в β-C_2S, нестабильный при всех температурах и склонный к переходу в γ-C_2S, особенно при 525° С и ниже. Однако этому переходу препятствуют некоторые примеси, внедряющиеся в кристаллическую решетку β-C_2S в количестве 1—3%. Роль примесей-стабилизаторов могут выполнять Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Na_2O и K_2O, Cr_2O_3 и др. Вместе с тем стабильность значительно возрастает и вследствие охлаждения до обычных температур. Таким образом, C_3S и β-C_2S термодинамически неустойчивы при обычных температурах, что является причиной их активности при взаимодействии с водой.

Переход β-C_2S в γ-C_2S сопровождается увеличением абсолютного объема примерно на 10%; в результате зерна материала растрескиваются и он рассыпается в порошок. γ-C_2S при температурах до 100° С практически не взаимодействует с водой и, следовательно, не обладает вяжущими свойствами. Лишь при тепловлажностной обработке при 150—200° С в автоклавах он проявляет вяжущие свойства. Плотность β-C_2S равна 3,28, а γ-C_2S — 2,97 г/см^3.

Гидравлическая активность белита зависит от строения кристаллов (их величины, плотности, наличия трещин и включений). Цементы, в которых белит представлен округлыми плотными кристаллами с зазубренными краями со средним размером 20—50 мкм, характеризуются повышенной прочностью. Расщепление кристаллов, приводящее к развитию удельной поверхности системы, способствует повышению ее гидравлической активности.

Промежуточное вещество, расположенное между кристаллами алита и белита, включает алюмоферритную и алюминатную фазы, а также второстепенные минералы в кристаллическом виде и, наконец, стекловидную фазу. Все эти фазы при высоких температурах обжига находятся в расплавленном состоянии.

Алюмоферритная фаза промежуточного вещества клинкера (называемая иногда целитом), как впервые показал Н. А. Торопов, представляет собой твердый раствор алюмоферритов кальция разного состава, который в свою очередь зависит от состава сырьевых смесей, условий обжига и т. п. При этом возможно образование серии твердых растворов между C_6A_2F, C_4AF, C_6AF_2 и C_2F. В клинкерах обычных портландцементов алюмоферритная фаза по своему составу близка к четырехкальциевому алюмоферриту. Поэтому C_4AF при расчетах минералогического состава цементного клинкера по химическому составу с известной условностью считают индивидуальным минералом. Плотность C_4AF равна 3,77 г/см^3. В этой фазе часто содержится около 1% MgO и TiO_2.

Алюминаты кальция могут встречаться в промежуточном веществе клинкера в виде двух соединений: трехкальциевого алюмината C_3A и пятикальциевого трехалюмината C_5A_3, который по уточненным данным имеет состав $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Однако в обычных клинкерах с высоким содержанием окиси кальция в сырьевой смеси C_5A_3 обычно отсутствует.

C_3A кристаллизуется в кубической системе в виде очень мелких шестиугольников и прямоугольников; показатель его светопреломления 1,710 близок к показателям преломления алита и белита, что затрудняет его определение. Плотность C_3A 3,04 г/см^3.

Клинкерное стекло обычно присутствует в промежуточном веществе в количестве 5—15%. Такие значительные пределы колебаний определяются условиями охлаждения клинкера после выхода его из зоны спекания в печи. Стекло состоит преимущественно из CaO, Al_2O_3 и Fe_2O_3. В нем присутствуют обычно MgO и щелочи.

Помимо этих основных составляющих в клинкере содержатся также и некоторые другие кристаллические образования и, в частности, CaO и MgO в свободном состоянии.

$CaO_{своб}$ обнаруживается в свежеобожженном клинкере в виде бесцветных изотропных зерен с показателем светопреломления 1,836. Ее должно быть не больше 0,5—1%. При более высоком содержании $CaO_{своб}$ снижает качество цемента и может вызвать неравномерное изменение его объема при твердении вследствие перехода в $Ca(OH)_2$.

Окись магния находится в клинкере в виде минерала периклаза; в твердом растворе в алюмоферритной фазе или в трехкальциевом силикате; в клинкерном стекле. Вредное влияние MgO при содержании более 5% на равномерность изменения объема цемента проявляется в том случае, когда она присутствует в виде кристаллов периклаза размером более 10 мкм, медленно реагирующих с водой в уже затвердевшем цементе и дающих $Mg(OH)_2$, характеризующийся увеличенным удельным объемом.

Щелочи (Na_2O и K_2O) присутствуют в клинкере в виде сульфатов, а также входят в алюминатную и алюмоферритную фазы.

В.Ф. Журавлев показал наличие вяжущих свойств не только у силикатов, алюминатов и ферритов кальция, но также и у хромитов, манганатов, титанатов и др. По его данным, вяжущие свойства присущи соединениям, в которые вместо кальция входят другие элементы второй группы периодической системы Д. И. Менделеева, стоящие в четных рядах, т. е. Sr и Ba (но не Be). Цементы, основанные на этих соединениях, характеризуются рядом специальных свойств, ценных в практическом отношении.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА КЛИНКЕРА

Качество цементного клинкера может быть охарактеризовано:

содержанием отдельных окислов (химическим составом), что рассмотрено в начале этой главы;

численными значениями модулей, выражающих соотношения между количествами главнейших окислов, взятыми в процентах;

микроструктурой клинкера, размерами и конфигурацией кристаллов минералов;

содержанием основных клинкерных минералов.

Характеристика клинкера по численным значениям модулей дается на основании сведений о процентном содержании главных окислов в составе клинкера. Значения модулей оказываются численно одинаковыми как для клинкера, так и для сырьевой смеси, из которой этот клинкер получают.

Первоначально для характеристики состава клинкера пользовались одним гидравлическим модулем (иначе называемым основным). Он выражает отношение количества связанной окиси кальция к количеству кислотных окислов:

$$OM\ (m) = \frac{(CaO_{общ} - CaO_{своб})\ \%}{[(SiO_{2общ} - SiO_{2своб}) + Al_2O_3 + Fe_2O_3]\%}.$$

Значение основного модуля *OM*, обозначаемого также буквой *m*, у современных цементных клинкеров колеблется

в пределах 1,7—2,4. Однако характеристика качества клинкера только по показателю гидравлического модуля оказалась недостаточной, что потребовало введения еще двух модулей — силикатного и глиноземного.

Силикатный или кремнеземный модуль *СМ* (или *n*) показывает отношение между количеством кремнезема, вступившего в реакцию с другими окислами, и суммарным содержанием в клинкере глинозема и окиси железа:

$$CM\ (n) = \frac{(SiO_{2\ общ} - SiO_{2\ своб})\ \%}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)\ \%}.$$

СМ определяет в цементе отношение между минералами-силикатами и минералами-плавнями (алюмоферритной и алюминатной составляющими клинкера). Его численное значение для обычного портландцемента колеблется в пределах 1,7—3,5, а для сульфатостойкого повышается до 4 и более.

Глиноземный или алюминатный модуль *ГМ* (или *p*) представляет собой отношение содержания (%) глинозема к содержанию (%) окиси железа:

$$ГМ\ (p) = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}.$$

ГМ определяет в клинкере соотношение между трехкальциевым алюминатом C_3A и железосодержащими соединениями. Значение этого модуля для обычных портландцементов находится в пределах 1—2,5.

При прочих равных условиях при повышенном *СМ* сырьевая смесь трудно спекается, а цемент медленно схватывается и твердеет, но обладает высокой прочностью в отдаленные сроки. При малом значении *ГМ* портландцементы обладают повышенной стойкостью в минерализованных водах. Цементы с высоким *ГМ* быстро схватываются и твердеют, но имеют пониженную конечную прочность.

По рассмотренным выше модулям (основному, силикатному и глиноземному) нельзя судить о тех соединениях, которые образуются в клинкере из окислов и определяют свойства цементов. Поэтому Кюль выдвинул понятие об «идеальном» клинкере, характеризующемся высокой прочностью и состоящем только из таких высокоосновных соединений, как $3CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Отношения по массе между главными окислами в таком случае должны определяться по формуле

$$CaO = CH\ (2{,}8SiO_2 + 1{,}65Al_2O_3 + 0{,}7Fe_2O_3).$$

В этой формуле Кюль ввел коэффициент *СН*, называемый «степенью насыщения» окисью кальция кислотных окислов. При идеальном клинкере этот коэффициент равен единице, но так как получить такой клинкер в производственных условиях трудно, то численные значения *СН* меньше единицы. Вместе с тем предполагалось, что чем ближе показатель *СН* к единице, тем выше качество клинкера.

Позднее советские исследователи В. А. Кинд и В. Н. Юнг, принимая, что при обжиге клинкера в первую очередь образуются C_2S, C_3A, C_4AF и $CaSO_4$ и лишь в последующем избыток окиси кальция начинает связываться с C_2S, давая C_3S, предложили свою формулу для оценки соотношения между главными окислами цементного клинкера:

$$KH = \frac{CaO_{общ} - CaO_{своб} - 1{,}65Al_2O_3 - 0{,}35Fe_2O_3 - 0{,}7SO_3}{2{,}8\ (SiO_{2\ общ} - SiO_{2\ своб})}.$$

Эта формула учитывает, что в клинкере может оказаться в несвязанном состоянии CaO, а также кремнезем. Коэффициент *КН*, называемый коэффициентом насыщения, показывает отношение количества окиси кальция в клинкере, фактически связанной с кремнеземом, к количеству ее, теоретически необходимому для полного связывания двуокиси кремния в трехкальциевый силикат.

При расчете сырьевых смесей пользуются упрощенной формулой коэффициента насыщения:

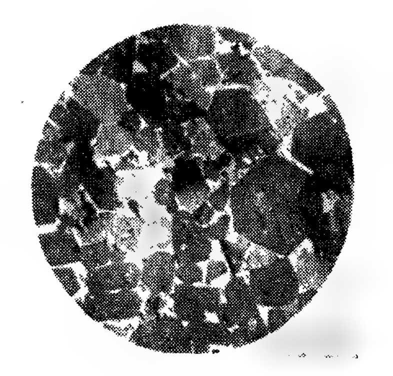
$$KH = \frac{CaO - 1{,}65Al_2O_3 - 0{,}35Fe_2O_3}{2{,}8SiO_2}.$$

КН у клинкеров заводского изготовления колеблется в пределах 0,85—0,95 в зависимости от состава и свойств применяемых на разных предприятиях сырьевых материалов, вида установок для обжига клинкера, условий обжига и других факторов. Более высокие показатели *КН* свидетельствуют о повышенном содержании в клинкерах C_3S, обусловливающего высокие показатели прочности цементов и скорости твердения. Сейчас качество клинкеров принято характеризовать коэффициентом насыщения *КН*, силикатным модулем *СМ* (или *n*) и глиноземным модулем *ГМ* (или *p*).

Портландцементный клинкер может иметь монадобластическую микроструктуру с четкой кристаллизацией алита и белита и равномерным распределением их в объеме клинкерных зерен (рис. 22). Такая структура получается при оптимальных условиях обжига сырьевой смеси, характеризующейся минимальным содержанием кварцевых зерен и высоким коэффициентом насыщения. Клинкеры, харак-

теризующиеся плохой кристаллизацией алита и белита и скоплениями полей нераскристаллизованных минералов, имеют микроструктуру, называемую гомеробластической (рис. 23). Такая структура образуется при обжиге сырьевых смесей с пониженным коэффициентом насыщения, значительным содержанием кварцевых зерен.

Из клинкеров монадобластической структуры при помоле получаются цементы более высокой активности (на 10—



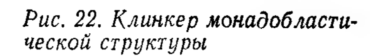


Рис. 22. Клинкер монадобластической структуры

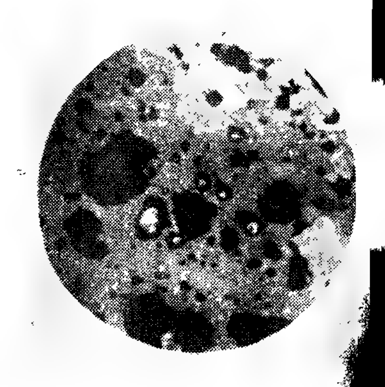


Рис. 23. Клинкер гомеробластической структуры

12 МПа) по сравнению с цементами из гомеробластических клинкеров даже при одинаковом химическом составе.

Характеристику клинкера по минералогическому составу устанавливают, определяя процентное содержание в нем основных клинкерных минералов: C_3S (алита), C_2S (белита), C_3A и C_4AF — главных носителей вяжущих свойств портландцемента. Содержание их в клинкере можно определить экспериментальными методами (петрографическим, термографическим, рентгенографическим и др.), а также рассчитать по данным химического анализа. Современные экспериментальные способы дают более точные результаты, чем расчетный, однако последний достаточно широко используют для приближенного определения содержания в клинкере основных минералов.

В СССР минералогический состав клинкера по данным его химического анализа определяют по формулам, предложенным В. А. Киндом:

$$\% C_3S = 3{,}8SiO_2 (3KH - 2);$$

$$\% C_2S = 8{,}6SiO_2 (1 - KH),$$

где SiO_2 — содержание связанного кремнезема в клинкере, %.

Содержание минералов-плавней вычисляют в зависимости от значения глиноземного модуля *ГМ* (*p*):

$$\text{при } ГМ > 0{,}64: \quad \% C_4AF = 3{,}04Fe_2O_3;$$

$$\% C_3A = 2{,}65 (Al_2O_3 - 0{,}64Fe_2O_3);$$

$$\text{при } ГМ < 0{,}64: \quad \% C_4AF = 4{,}77Al_2O_3;$$

$$\% C_3A = 1{,}7 (Fe_2O_3 - 1{,}57Al_2O_3),$$

где Al_2O_3 и Fe_2O_3 — содержание окисей алюминия и железа, %.

Содержание сульфата кальция определяют по формуле: $\% CaSO_4 = 1{,}7\% \ SO_3$.

В зарубежных странах применяют иные формулы для расчета минералогического состава, например Богга, Нерса и др.

Минералогический состав обычных портландцементных клинкеров, выпускаемых в СССР, колеблется в пределах: $C_3S = 45$—60%; $C_2S = 20$—30%; $C_3A = 3$—15%; $C_4AF = 10$—20%. При этом расчетное содержание указанных минералов в клинкерах большинства заводов составляет 96—97%, из которых обычно 75—82% приходится на долю минералов-силикатов $C_3S + C_2S$ и 18—25% на долю минералов-плавней $C_3A + C_4AF$.

Получать в производственных условиях клинкеры с более высоким, чем 25%, а также меньшим, чем 18%, содержанием минералов-плавней очень сложно. В первом случае необходимо применять легкоплавкие сырьевые смеси, что может вызвать сваривание клинкера в крупные куски и образование колец из шихты на стенках вращающихся печей; во втором —сырьевые смеси требуют повышенной температуры обжига, что приводит к снижению стойкости футеровки.

Цементы с повышенным содержанием в клинкере C_3S и C_3A твердеют особо быстро и используются для изготовления быстротвердеющих портландцементов. Цементы с высоким содержанием C_2S и C_4AF твердеют медленно, но выделяют при твердении мало тепла и идут на изготовление цементов с умеренной экзотермией. Цементы с высоким содержание C_3A быстро схватываются и твердеют в ранние сроки, но обладают пониженной морозостойкостью и стойкостью в минерализованных, в частности сульфатных, водах и т. д.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ КЛИНКЕРОВ И НОМЕНКЛАТУРА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

С. Д. Окороков в зависимости от содержания в клинкерах основных минералов, принимая сумму $C_3S + C_2S = 75\%$ и $C_3A + C_4AF = 25\%$, предложил классификацию клинкеров, приведенную в табл. 15.

В тех случаях, когда клинкер одновременно характеризуется повышенным содержанием минерала-силиката и того или иного минерала-плавня, его называют, например, алито-алюминатным, белито-алюминатным и т. п.

Если менять минералогический состав клинкеров и изготовлять на их основе цементы с различными добавками, то можно получать большую гамму гидравлических вяжущих веществ с разнообразными строительными свойствами.

Таблица 15. **Классификация клинкеров в зависимости от содержания основных минералов**

Клинкер	Примерное содержание, %			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Алитовый	Более 60	Менее 15	—	—
Нормальный (по содержанию алита)	60—37,5	15—37,5	—	—
Белитовый	Менее 37,5	Более 37,5	—	—
Алюминатный	—	—	Более 15	Менее 10
Нормальный (по содержанию алюмината)	—	—	15—7	10—18
Целитовый	—	—	Менее 7	Более 18

В настоящее время в СССР выпускают:

портландцемент без добавок и с активными минеральными добавками;

быстротвердеющий портландцемент;

шлаковый портландцемент;

пуццолановый портландцемент;

портландцемент с пластифицирующими и гидрофобными добавками;

сульфатостойкий портландцемент;

белый и цветные портландцементы.

Для сопоставления интересно привести классификацию разновидностей портландцемента, выпускаемых в США:

цемент типа I, характеризующийся средним минералогическим составом, присущим обыкновенным портландцементам, чаще всего применяемым в бетонных и железобетонных конструкциях;

цемент типа II, представляющий собой разновидность типа I, но с максимально допустимым содержанием C_3S — 50%, а C_3A — 8%, что способствует повышению его сульфатостойкости;

цемент типа III, характеризующийся повышенным содержанием C_3S, что переводит его в разряд быстротвердеющих;

цемент типа IV, содержащий не более 35% C_3S и не менее 40% C_2S при C_3A в количестве не более 7%. Он низкотермичный и применяется при возведении массивных бетонных конструкций;

цемент типа V высокосульфатостойкий, содержит не более 50% C_3S и не более 5% C_3A.

Глава IX

ТЕХНОЛОГИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

1. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТОПЛИВО

При производстве портландцемента применяют разнообразные материалы, одни из которых идут непосредственно на изготовление клинкера, другие же в виде добавок используются при его помоле (гипс и минеральные добавки).

Сырьевыми материалами для производства клинкера служат карбонатные горные породы с высоким содержанием углекислого кальция и глинистые породы, содержащие кремнезем, глинозем и окись железа. В среднем на изготовление 1 т цемента требуется до 1,6 т исходного сырья.

Наряду с материалами природного происхождения цементная промышленность во всеувеличивающемся объеме начинает использовать побочные продукты (отходы) разных отраслей промышленности, например доменные шлаки, золы, нефелиновый шлам и др. Имеется также опыт комплексного производства портландцемента и сернистого газа из смесей гипса или ангидрита (сернокислого кальция) с глиной.

Пригодность сырьевых материалов для производства портландцемента устанавливают на основании их всестороннего изучения.

В производстве портландцемента наиболее широко используются известняки и мел, а также мергели. Объемная масса плотных известняков достигает 2400—2700, а меловых пород — 1500—2000 кг/м^3. Влажность этих материалов колеблется соответственно в пределах 2—6 и 15—30%. Известняки и мел содержат до 90% и более углекислого кальция и небольшие количества кварцевого песка, глинистых минералов и др. По химическому составу эти материалы характеризуются преимущественным содержанием окиси кальция (до 50% и более) и CO_2 (до 40% и более). Они содержат также небольшие количества кремнезема, глинозема и др. Содержание окиси магния более 3—3,5% и серного ангидрида более 1—1,3% недопустимо.

При разработке технологической схемы производства портландцемента прежде всего учитывают химический и петрографический состав, а также физические свойства и влажность карбонатных пород.

Мергели, представляющие собой природную смесь мельчайших частиц углекислого кальция и глинистых минералов, являются ценным сырьем. По содержанию CaO, SiO_2, R_2O_3 в расчете на прокаленное вещество они близки к клинкеру. Мергели, в которых содержание $CaCO_3$ соответствует содержанию его в искусственно составленной сырьевой смеси, называются натуральными. Подобно известнякам и мелу мергели могут резко различаться по физическим свойствам: одни имеют плотную структуру и прочны; другие подобно мелу мягки, рыхлы и влагоемки. Объемная масса мергелей достигает 2200—2500 кг/м^3, а влажность — 5—20%.

Глины представляют собой тонкодисперсные осадочные горные породы и легко дают суспензии, когда их разбалтывают с водой. Глины сильно различаются по минералогическому и гранулометрическому составу часто в пределах даже одного месторождения. Нередко они содержат значительное количество включений в виде песка и гравия, что вызывает необходимость предварительного их обогащения.

По минералогическому составу глины характеризуются преимущественным содержанием водных алюмосиликатов и кварцевого песка. Легкоплавкие глины состоят в основном из кремнезема (70—80%), глинозема (3—10%), окиси железа (3—6%) и небольшого количества карбонатов кальция и магния. В отдельных случаях содержание окиси кальция может достигать 10—25%, а окиси магния — 3—5%. Иногда в глинах присутствуют соединения, содержащие SO_3, Na_2O и K_2O. Включения веществ, содержащих эти окислы, а также MgO нежелательны и их количество должно быть минимальным. Влажность глин колеблется в пределах 15—25%. Объемная масса комовой глины 1800—2000 кг/м^3.

В цементном производстве используются также глинистые сланцы и лёссы. Сланцы характеризуются слоистостью и значительной прочностью.

Нефелиновый шлам получается в виде отхода при производстве глинозема. В нем содержится 25—30% SiO_2, 2—5% Al_2O_3, 3—5% Fe_2O_3, 50—58% CaO и 3—8% других окислов, в частности щелочей (1,5—3%). При таком содержании окиси кальция к этому материалу достаточно добавить лишь 15—20% известняка для получения сырьевой смеси, используемой в производстве портландцемента. Применение нефелинового шлама увеличивает производительность печей на 20—30% и уменьшает расход топлива на 25%.

Доменные шлаки, содержащие до 40—50% окиси кальция, также весьма ценны в производстве портландцемента. Пока их применяют в недостаточном количестве на нескольких цементных заводах, в то время как на их базе возможна организация крупных производств портландцемента.

Поскольку не всегда удается получить клинкер требуемого химического и минералогического состава, изменяя только соотношение между двумя исходными компонентами — известняком и глиной, то применяют корректирующие добавки, содержащие значительное количество какого-либо из недостающих окислов клинкера. Например, содержание SiO_2 увеличивают добавкой высококремнеземистых веществ (трепела, опоки, диатомита или других пород). Недостаточное количество в сырьевой смеси окиси железа компенсируется добавкой колчеданных огарков или железной руды.

Для обжига сырьевых материалов в цементном производстве применяют твердое, жидкое и газообразное топливо. Лучшие виды топлива — жидкое и газообразное: они практически не содержат золы. При использовании твердого топлива зола частично входит в состав клинкера, изменяя соотношение между главнейшими окислами и увеличивая иногда содержание серного ангидрида, что отражается на свойствах цемента.

Отечественные заводы потребляют значительное количество топлива (каменного угля, мазута, природного газа). Стоимость топлива составляет около 40% себестоимости

клинкера и до 25% себестоимости готового цемента. Поэтому экономии топлива на цементных заводах уделяется большое внимание.

От вида местного топлива часто зависит выбор конструкции печи. При обжиге в шахтных печах применяют короткопламенные угли, преимущественно антрациты, содержащие небольшое количество летучих (до 3—6%) и обладающие высокой теплотворной способностью ($Q_н^р$ =23 000 — —29 000 кДж).

При получении клинкера во вращающихся печах применяют топливо с теплотворной способностью не ниже 23 000 кДж, содержащее 15—30% летучих, обеспечивающих надлежащую длину факела горения в печи и скорость сгорания. Зольность топлива может колебаться в пределах 10—20%. В связи с трудностью получения топлива с постоянным содержанием летучих применяют смеси короткопламенных и длиннопламенных углей. Это несколько осложняет производство, но позволяет создать устойчивый режим обжига.

Твердое топливо подают во вращающуюся печь в виде пыли. Это позволяет получить золу в дисперсном виде. Крупные частички топлива могут не успеть сгореть полностью и попасть в клинкер, что снижает его качество; кроме того, это сопряжено с потерей топлива и увеличением его расхода.

Зола в высокодисперсном виде полно и равномерно усваивается клинкером. Поэтому топливо следует размалывать до тонкости, характеризуемой остатком на сите № 008 не более 8—12%. При этом степень измельчения топлива устанавливают в зависимости от содержания в нем летучих и золы. Чем больше летучих в топливе, тем грубее может быть помол; многозольное топливо требует более тонкого помола. Пылеугольную смесь подготовляют в специальных комбинированных установках для одновременной сушки и помола угля.

Углевоздушные смеси подвержены взрывам вследствие разогревания и самовоспламенения скоплений угля в трубопроводах и бункерах. Их следует проектировать и устанавливать так, чтобы предотвращалось образование «мертвых» зон и мешков, где могла бы скапливаться пыль. В трубопроводах, бункерах и других элементах установки следует предусматривать специальные клапаны. Образующиеся при взрыве газы через клапаны вырываются из замкнутой системы, что предотвращает ее разрушение.

Цементные заводы, оснащенные вращающимися печами и расположенные в районах с развитой нефтедобывающей промышленностью, в качестве топлива применяют мазут, теплотворная способность которого достигает 33 500—42 000 кДж/кг.

Мазут подают в печь насосами под давлением до 2—2,5МПа (изб.) и распыляют с помощью форсунок. Для снижения вязкости его предварительно подогревают до 70—75° С.

Используется в цементной промышленности и природный газ — эффективный вид топлива. Применение газообразного топлива, характеризующегося теплотворной способностью 33 500—37 000 кДж/кг, способствует увеличению производительности печных агрегатов, уменьшению расхода топлива (5%) и электроэнергии (10%), повышению производительности труда на 7—10%. Вместе с тем его применение требует серьезного экономического обоснования с учетом использования для изготовления многих высокоэффективных синтетических материалов (мономеров, пластмасс, волокон и т. п.).

2. ПРОИЗВОДСТВО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Производство портландцемента может быть разделено на два комплекса операций. Первый из них включает изготовление клинкера, второй — получение портландцемента измельчением клинкера совместно с гипсом, активными минеральными и другими добавками (если они используются).

Получение клинкера — наиболее сложный и энергоемкий процесс, требующий больших капитальных и эксплуатационных затрат. Удельная стоимость клинкера достигает 70—80% общей стоимости портландцемента.

Производство портландцемента состоит из следующих основных операций: добычи известняка и глины (если необходимо, то и корректирующих добавок); подготовки сырьевых материалов и приготовления из них однородной смеси заданного состава; обжига сырьевой смеси материалов до спекания с получением клинкера; помола клинкера в порошок с небольшим количеством гипса, а иногда и добавок.

Основной задачей является получение клинкера с заданным фазовым (минералогическим) составом, что зависит от состава и качества сырья, выбранного соотношения между исходными материалами, требуемой дисперсности и однородности сырьевой смеси и, наконец, от правильного режима обжига и охлаждения клинкера.

В настоящее время применяют два основных способа подготовки сырьевой смеси из исходных материалов: «мокрый», при котором помол и смешение сырья осуществляются в водной среде, и «сухой», когда материалы измельчаются и смешиваются в сухом виде.

Каждый из этих способов имеет свои положительные и отрицательные стороны. В водной среде облегчается измельчение материалов, при их совместном помоле быстро достигается высокая однородность смеси, но расход топлива на обжиг сырьевой смеси при мокром способе в 1,5—2 раза больше, чем при сухом. Кроме того, значительно возрастают размеры обычных вращающихся печей при обжиге в них мокрой сырьевой смеси, так как эти тепловые агрегаты в значительной мере выполняют функции испарителей воды.

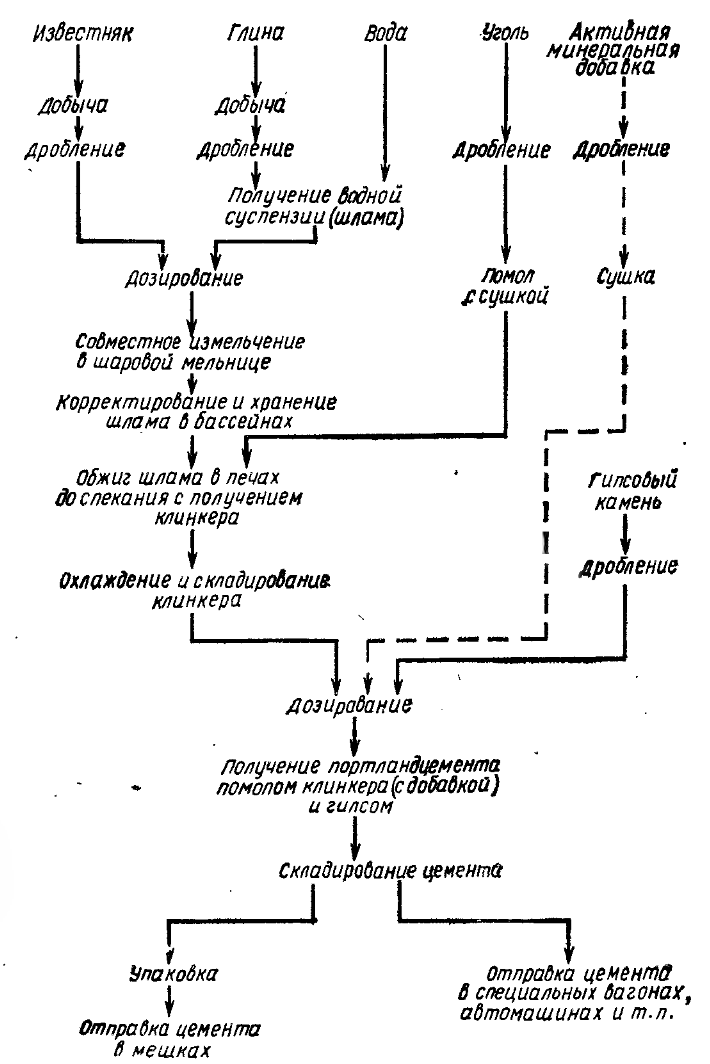
Сухой способ, несмотря на его технико-экономические преимущества по сравнению с мокрым, длительное время находил ограниченное применение вследствие пониженного качества получаемого клинкера. Однако успехи в технике тонкого измельчения и гомогенизации сухих смесей обеспечили возможность получения высококачественных портландцементов и по сухому способу. Это предопределило резкий рост в последние десятилетия производства цемента по этому способу.

Применение находит и третий, так называемый комбинированный способ. Сущность его заключается в том, что подготовка сырьевой смеси осуществляется по мокрому способу, затем шлам обезвоживается на специальных установках и направляется в печь. Комбинированный способ по ряду данных почти на 20—30% снижает расход топлива по сравнению с расходом по мокрому способу, но при этом возрастают трудоемкость производства и расход электроэнергии.

В ряде стран, в том числе в СССР и США, преобладает производство цемента по мокрому способу. Сухой способ широко используется в Японии, ФРГ, Италии. В СССР в 70-е годы началось интенсивное развитие производства портландцемента по сухому способу.

а. Мокрый способ производства клинкера

Технологическая схема производства портландцемента по мокрому способу может быть представлена следующим образом:



Технологическая схема изготовления портландцемента по мокрому способу

Добыча и транспортирование известняка и глины, приготовление сырьевой смеси. Площадку для строительства цементного завода выбирают, как правило, вблизи месторождений (или размещения) основных исходных материа-

лов — карбонатного и глинистого компонентов. Это делается с целью уменьшения расходов на транспорт и доведения до минимума запасов, а следовательно, и емкости складов сырья на площадке завода.

Добыча известняка. Известняковые породы обычно залегают под слоем пустой породы (вскрыши), толщина которого может иногда достигать значительной величины (3—5 м и более). Для ее удаления применяют экскаваторы разных типов, бульдозеры, а также гидромеханический способ, посредством которого грунт размывают струей воды, подаваемой гидромонитором под давлением 1,5—2 МПа. Высокой эффективностью отличаются разработка вскрышных пород с помощью роторных экскаваторов и удаление пород в отработанные части карьеров ленточными конвейерами.

Взорванную породу кусками размером до 1 м, а иногда до 1,5—2 м в поперечнике грузят с помощью экскаватора на транспортные средства и отправляют на завод. Более крупные глыбы подвергают дроблению пневматическими перфораторами. В качестве транспортных средств используют самоопрокидывающиеся платформы (думпкары) на 90—100 т или автосамосвалы. При сильно пересеченной или застроенной местности, отделяющей карьер от завода, применяют также и подвесные канатные дороги.

Себестоимость добытого сырья на разных предприятиях значительно колеблется. В частности, для известняка она составляет 0,4—1,5 руб/т, мела — 0,32—1 руб/т, мергеля — 0,4—1 руб/т и глины — 0,3—3 руб/т. При этом транспортные расходы составляют примерно 60% общей стоимости сырья.

На заводах известняк подвергается двухступенчатому дроблению и далее помолу с глинистым компонентом.

В последние годы организация добычи и первичной переработки сырья для производства цемента претерпевает большие изменения. Так, для рыхления скальных пород вместо взрывов начинают применять специальные рыхлители, навешиваемые на мощные тягачи или пневмоколесные погрузчики горной породы. Последние весят в 6—8 раз меньше, чем экскаваторы при одинаковой вместимости ковша. При большой их мобильности они способны быстро перемещать добытую горную массу к дробильным установкам, находящимся в карьерах. Отказ при такой организации работ от традиционно применяемых экскаваторов, автомобильного и железнодорожного транспорта для перевозки крупногабаритного материала на заводы обеспечивает

значительное увеличение производительности труда и сокращение стоимости добычных работ на 15—20%. По имеющимся расчетам себестоимость погрузки 1 м^3 взорванной горной массы пневмоколесными погрузчиками с ковшом вместимостью 1,9—7,6 м^3 в зависимости от конкретных условий на 20—40% ниже себестоимости погрузки экскаваторами. При этом удельные затраты на приобретение оборудования сокращаются примерно в два раза.

Высокой экономической эффективностью характеризуется организация дробления известняка, а также переработка мела, мергелей и глин непосредственно на карьерах с подачей на завод известнякового щебня ленточными конвейерами (иногда длиной до 5—8 км). Для иллюстрации можно привести данные Ахангаранского цементного завода, где стоимость подачи известнякового щебня от дробильной установки на карьере в помольный цех предприятия (на расстояние 6,3 км) с ленточными конвейерами в несколько раз меньше стоимости перевозки его автомашинами.

Еще более эффективно применение на карьерах вместо стационарных передвижных (самоходных) дробильных агрегатов производительностью до 400—1000 т/ч.

Имеются также примеры переработки известняков в шлам (иногда вместе с глиной, что особенно целесообразно) укрупненным измельчением их в стержневых мельницах. Шлам в этом случае направляется на завод в соответствующие емкости с помощью гидротранспорта.

Добычу глины, мела и мягких мергелей ведут экскаваторами одноковшовыми или многоковшовыми. Транспортируют эти материалы так же, как и известняк, на заводы, где перерабатывают в водные суспензии (шлам). На старых заводах для этой цели применяют глиноболтушки. Они представляют собой круглый или многогранный бассейн, дно и стенки которого футеруют чугунными плитами. В центре бассейна на фундаменте устанавливают вертикальный вал с крестовинами, на которые подвешиваются стальные грабли. Вал приводится во вращение электродвигателем. Материалы после предварительного измельчения в дробилках до кусков размером не более 20 см разбалтывают с водой, причем образуется суспензия с частицами материала до 3—5 мм. Крупные куски и примеси (песок, галька и т. п.), оседающие на дно, периодически удаляют. Полученный шлам насосами перекачивают в запасные бассейны, откуда он поступает на тонкое измельчение в мельницы совместно с другими компонентами сырьевой смеси.

В цементном производстве применяют болтушки диаметром 12 м, производительностью до 30—50 $м^3/ч$. На новых цементных предприятиях предпочтение отдается переработке мягких пород в шлам непосредственно на карьерах с применением глиноболтушек или значительно более эффективных роторных мельниц и особенно мельниц, работающих по принципу самоизмельчения материала с каскадным пересыпанием его кусков в водной среде во вращающемся барабане. Такая мельница «Гидрофол» Сызранского завода тяжелого машиностроения представляет собой вращающийся с частотой 13 об/мин барабан диаметром 7 м. Внутренняя часть его футерована бронеплитами и снабжена пересыпными полками. Мельницу загружают через горловину, во вращение она приводится электродвигателем мощностью 1600 кВт. Длина цилиндрической части барабана 2,3 м. Крупность загружаемого мела 0,5—0,8 м, а известняка 0,35—0,45 м. Удельный расход электроэнергии при измельчении мела до остатка 15—20% на сите № 008 составляет около 1, а опоки — около 2 кВт·ч на 1 т при производительности до 400—500 т/ч. Эта мельница более эффективна по сравнению с роторными мельницами и глиноболтушками и успешно заменяет валковые дробилки и болтушки. Известняк после этой мельницы домалывают в шаровой мельнице.

Полученный на карьерах глиняный шлам гидротранспортом перекачивают на завод.

Особенно эффективно использование для добычи мягких пород (глин, меловых и мергелистых пород) роторных экскаваторов в сочетании с роторными мельницами или мельницами «Гидрофол».

Южгипроцементом разработан передвижной комплекс машин непрерывного действия для поточной добычи, переработки и транспортирования мягкого сырья. В комплекс входят роторный экскаватор ЭРГ-400-17/1,5 производительностью до 1000 $м^3/ч$ и самоходный агрегат для приготовления и гидротранспортирования материала. Сырье из ковшей экскаватора через систему ленточных конвейеров направляют в распределительный бункер двух роторных мельниц, куда поступает и вода. Полученный в мельницах шлам через систему трубопроводов подают в бассейн, из которого его направляют на тонкое измельчение. Производительность роторной мельницы (теоретическая) до 400 т/ч при мощности мотора 800 кВт. Такой комплекс работает на Белгородском заводе.

Обычно на территории завода создаются запасы известняков и глинистого сырья, что требует сооружения соответствующих хранилищ.

Приготовление сырьевой смеси включает: дробление известняка, глины и добавок, дозирование, совместный тонкий помол и смешение компонентов, корректирование состава полученной смеси (шлама) и ее хранение.

При изготовлении 1 т портландцемента приходится измельчать до 2,5—3 т сырья, угля и клинкера. На это расходуется более 60—80% общего количества энергии, затрачиваемой на производство цемента.

По конечному размеру частиц продукта, получаемого при измельчении, условно можно различать:

грубое дробление, когда получают главным образом куски размером в поперечнике более 100 мм,

среднее дробление — продукт состоит преимущественно из кусков размером от 100 до 10 мм;

тонкое дробление, при котором материал характеризуется зернами главным образом от 10 до 0,5 мм;

тонкое измельчение (помол), когда получают продукт с зернами меньше 0,5 мм.

Дробление осуществляют в дробилках, помол — в мельницах.

В производстве портландцемента по мокрому способу сырье размалывают в мельницах со значительным количеством воды — мокрый помол (обычно при содержании воды до 36 — 42% массы сухого вещества).

Измельчение подаваемого в мельницу материала в один рабочий цикл до требуемой дисперсности называется одноступенчатым. При измельчении «на проход» получают материал в готовом виде (измельчение «по открытому циклу»). Применяют также измельчение «по замкнутому циклу», когда материал, выходящий из мельницы, подвергается разделению (классификации) на готовый продукт и «возврат», идущий в ту же мельницу на дальнейшее измельчение до требуемой дисперсности.

При двух- или трехступенчатом измельчении исходный материал подвергают дроблению или помолу последовательно в двух или трех машинах. При этом из измельчаемого материала после каждой ступени соответствующими аппаратами (грохотами, сепараторами, гидроциклонами и т. п.) может быть извлечен продукт с необходимой степенью дисперсности.

Материалы, подвергаемые измельчению, часто различаются по влажности, прочности, твердости, вязкости и

т. п. Эти свойства предопределяют выбор механизмов для их грубого и тонкого измельчения.

По пределу прочности при сжатии (МПа) различают материалы:

особотвердые прочностью	более 100
твердые прочностью	100—50
средней твердости прочностью	50—10
мягкие прочностью	менее 10

Сырьевые материалы, применяемые в производстве портландцемента, характеризуются следующими показателями предела прочности при сжатии (МПа):

Мраморовидные плотные известняки	100—180
Твердые известняки средней плотности и мергели	50—100
Пористые известняки, известняки-ракушечники .	20—60
Твердый туф, опоки	30—120
Мягкий туф, трепел, пемза, мягкие мергели . .	10—30
Глинистый сланец	60—150
Глина влажностью 3—9%	2—6
То же, 15—25%	0,2—0,3

Сырье измельчают до степени, характеризуемой обычно остатком на сите № 008 не более 5—10%. Для этого материалы в виде крупных кусков и глыб вначале дробят в соответствующих дробилках, а затем подвергают тонкому помолу в мельницах (шаровых, молотковых и т. п.). Стоимость помола в мельницах выше, чем стоимость дробления, поэтому экономично направлять в них материал с возможно малыми размерами частиц. С другой стороны, стоимость дробления также увеличивается с уменьшением крупности выдаваемого продукта. Поэтому для дробильно-помольной установки той или иной производительности существует оптимальная степень дробления, при которой стоимость дробления и помола минимальна. Производительность мельниц с уменьшением размера частиц подаваемого в нее материала, по Олевскому, увеличивается пропорционально коэффициенту

$$K=\sqrt[4]{\frac{a}{a_1}},$$

где a_1 — принятая крупность материала, мм; a — первоначальная крупность частиц, мм.

Например, при переводе шаровой мельницы на питание материалом с крупностью 10 мм вместо 25 мм ее производительность в соответствии с указанным коэффициентом увеличивается в 1,25 раза, т. е. на 25%.

При суточной производительности дробильно-помольных установок 500 т оптимальная крупность подаваемого в мельницу материала достигает 10—14 мм, а при производительности 2500 — 4000 т — 6 — 10 мм. На дробление экономически целесообразно направлять материал в виде возможно более крупных кусков и глыб. Но их предельный размер определяется размером и производительностью дробилок, устанавливаемой в свою очередь на основании потребности предприятия в измельченном продукте в смену. Современные цементные заводы рассчитаны на суточную производительность по клинкеру 2400, 3000, 5000 т и более.

Считается рациональным при производительности до 2400 т в сутки загружать дробилки камнем размером до 1 м, а при более высокой производительности — камнем до 1,2 — 1,5 м (в поперечнике). Это необходимо учитывать при выборе дробилок по размерам загрузочного отверстия. Крупность загружаемых в щековую дробилку кусков не должна превышать 85% ширины загрузочного отверстия, иначе машина будет забиваться.

Таким образом, если принять, что дробильная установка должна измельчать материал от кусков размером 1000 мм до кусков 10 мм, то степень (коэффициент) дробления $i \approx \approx 1000 : 10 = 100$. Чтобы добиться этого, применяют трех- или двухстадийную схему измельчения.

Для первичного дробления известняков могут быть использованы щековые и конусные дробилки. При производительности установок до 300—500 т/ч более экономичными считаются щековые дробилки.

Так как в горной массе, получаемой буровзрывным способом, содержится до 20—30% относительно мелкого материала, то рационально выделять его перед первой стадией дробления на колосниковом грохоте и направлять сразу на вторую стадию дробления. У первой дробилки размер выходной щели должен быть 200 мм. При этом в получаемом материале будет содержаться до 5—8% кусков до 300 мм, что позволяет всю массу без просева направлять в дробилку второй стадии.

Обычно в технических характеристиках дробилок указывают их производительность при измельчении кварца и определенной ширине щели. Производительность (т/ч) при других материалах можно определять по формуле

$$Q_р=Q_к(K_1, K_2, K_3),$$

где $Q_р$ — производительность при дроблении известняка, т/ч; $Q_к$ — производительность при дроблении кварца, т/ч; K_1 — коэффициент, зависящий от прочности породы при сжатии: при $R_{сж} < 10$ МПа он равен 1,3—1,4, при $R_{сж} = 10—50$ равен 1,15—1,25, при $R_{сж} = 50—100$ равен 1 и при $R_{сж} = 100—200$ МПа равен 0,8—0,9; K_2 — коэффициент, учитывающий влияние ширины щели; он равен отношению $\frac{a_р}{a_к}$, где $a_р$ — заданная ширина щели, мм; $a_к$ — ширина щели, при которой определена паспортная производительность; K_3 — коэффициент, учитывающий плотность материала и равный $\frac{\gamma_{изв}}{\gamma_{кварца}}$.

Щековые дробилки, выпускаемые с производительностью до 400—700 т/ч, позволяют получать измельченные материалы с предельным размером кусков до 30—40 мм. Коэффициент дробления на этих механизмах относительно небольшой и равен 4—7. В цементной промышленности их применяют для дробления материалов большой и средней прочности и, в частности, известняков, мергелей, гипса и др.

На второй стадии дробления могут быть использованы как молотковые, так и конусные дробилки. Предпочтение отдают молотковым, так как они могут давать материал в кусках, размер которых меньше в два раза и более, чем размер выпускной щели. Из конусных дробилок выходит значительное количество кусков (от 15 до 40%), размер которых больше, чем выпускная щель. В связи с этим конусные дробилки применяют иногда для работы по замкнутому циклу, но это усложняет и удорожает установку.

Конусные дробилки, в которых материалы измельчаются раздавливанием и изломом, используют для дробления твердых и очень твердых материалов с коэффициентом дробления 15—20. Их производительность достигает 300—3000 т/ч. Недостаток дробилок — значительные размеры по высоте, а также более сложная, чем у щековых дробилок, конструкция.

Выпускают одно- и двухроторные молотковые дробилки с коэффициентом дробления для первых 10—15 и для вторых 20—25. Их используют для измельчения известняков, мергелей, глинистых сланцев, угля, гипса до кусков с предельным размером 6—50 мм. Удельный расход электроэнергии при одностадийном дроблении известняка в однороторной дробилке равен 0,9 — 2,1 кВт·ч/т и при дроблении в двухроторной — около 1,6 кВтч·/т.

На третьей стадии дробления можно устанавливать короткоконусные, а также молотковые и ударно-отражательные дробилки с шириной выпускной щели 10 — 12 мм. При тонком дроблении производительность этих дробилок относительно уменьшается, что делает целесообразным предварительное грохочение. В этом случае материал, получаемый из молотковых дробилок на второй стадии измельчения, содержит 30—40% готового продукта (мельче 10 мм). Конусные дробилки, устанавливаемые на третьей стадии, должны работать только в замкнутом цикле с применением грохотов соответствующей производительности.

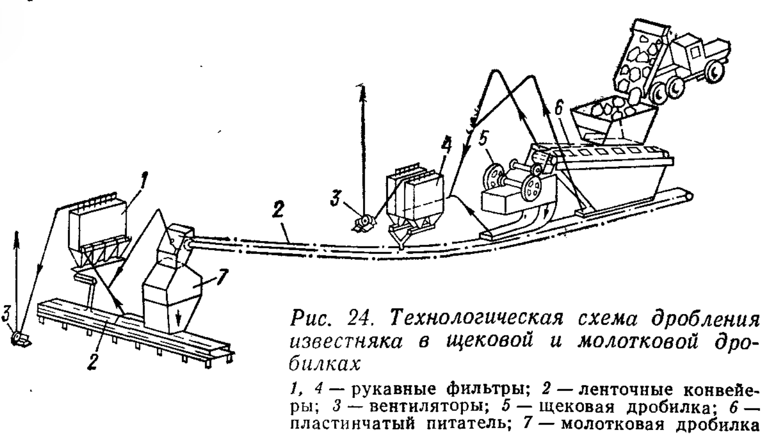


Рис. 24. Технологическая схема дробления известняка в щековой и молотковой дробилках

1, 4 — рукавные фильтры; 2 — ленточные конвейеры; 3 — вентиляторы; 5 — щековая дробилка; 6 — пластинчатый питатель; 7 — молотковая дробилка

В настоящее время значительное распространение начинает получать дробление известняков в две стадии с установкой для первичного дробления молотковых дробилок (в том числе и ударно-отражательных), пригодных для измельчения глыб размером 1200—2000 мм до продукта с размером зерен 0—25 мм. Производительность этих дробилок 200 — 1000 т/ч.

На рис. 24 представлена технологическая схема с дроблением известняка в щековой и молотковой дробилках. На ней жирными линиями обозначены трубопроводы, по которым удаляется запыленный воздух от мест, где наблюдается значительное пылеобразование.

Переработка мягких, пластичных, часто весьма влажных пород (мергелей, глин и т. п.) в щековых и молотковых дробилках вызывает значительные осложнения. Поэтому для измельчения глины, мела, мягкого известняка и т. п. применяют валковые дробилки. При измельчении относительно твердых непластичных материалов используют дробилки с рифлеными валками, вязких материалов —

зубчатые со скребками, очищающими углубления между зубьями.

Обычно влажные, липкие материалы перерабатывают в две стадии. На первой стадии используют щечно-валковые или щековые дробилки, на второй — молотковые с подвижными стенками (самоочищающиеся).

В технике дробления явно наметилась тенденция к сокращению числа стадий дробления и получению материала с возможно малой крупностью частиц для снижения стоимости последующего помола. При этом все большее применение находят передвижные дробильные установки производительностью до 400—1000 т/ч, которые используются в карьерах вместе с экскаваторами или погрузчиками, подающими в них куски размером до 0,8—1,5 м. Выходящий из дробилок щебень размером до 1—3 см ленточными конвейерами передвижной установки подается на стационарные конвейеры, по которым он поступает на завод. При такой схеме исключаются операции и механизмы по подаче материала от экскаватора к стационарной дробильной установке, что дает значительный экономический эффект.

Для бесперебойной работы дробилок питание их осуществляется из расходных бункеров, снабженных питателями, обеспечивающими непрерывную подачу материалов в количестве, соответствующем производительности дробилок. Вместимость расходных бункеров рассчитывают обычно так, чтобы обеспечить работу дробилок в течение 2—4 ч.

Камень на первичное дробление подают пластинчатыми или лотковыми питателями, а на вторую и третью ступень — ленточными питателями.

Качество дробления и производительность дробильного оборудования во многом зависят от соответствия скорости подачи материала в дробилку, скорости его переработки механизмом. В производственных условиях трудно избежать колебаний в количестве подаваемых материалов, однако применение автоматического управления процессами дробления способствует более равномерной и высокопроизводительной работе механизмов.

С целью автоматизации работы дробильного оборудования применяют централизованное управление и блокировку питателей, дробилок, а также соответствующих транспортных механизмов. Блокировка обеспечивает автоматическое включение всех механизмов в очередности, обратной той, по которой движутся материалы в технологическом потоке, и выключение механизмов в очередности, соответствующей направлению движения материалов. При этом дробилка не выключается до тех пор, пока не будет полностью разгружена.

Работу отдельных механизмов, а также их комплексов часто регулируют автоматическими устройствами.

Полученный дробленый известняковый щебень (или крупка) направляется далее на совместный помол с глиняным шламом в шаровую мельницу через весовые дозаторы непрерывного действия с автоматическим управлением, что обусловлено необходимостью строго выдерживать соотношение по массе между компонентами (рис. 25).

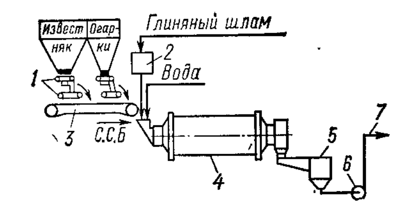


Рис. 25. Схема помола сырьевых материалов по мокрому способу в открытом цикле

1 — тарельчатый питатель и измеритель массы; 2 — питатель глиняного шлама; 3 — ленточный конвейер; 4 — мельница; 5 — емкость перед насосом; 6 — насос; 7 — подача шлама в производство

Но и применение автоматического весового дозирования для питания шаровых мельниц еще не обеспечивает получения продукта со строго заданной степенью измельчения. Это зависит от твердости материала, которая может меняться, размера поступающих на измельчение кусков, их влажности и других факторов.

Уже начали применять аппаратуру для автоматического регулирования процесса измельчения непосредственно по тонкости помола. Но пользуются еще и косвенным параметром для регулирования работы мельницы — степенью загрузки первой камеры мельницы измельчаемым материалом: чем больше она загружена, тем грубее помол. Регулируя питание мельницы, в определенной мере можно добиться стабильности измельчения.

Автоматическое управление питанием шаровых мельниц основано на зависимости частоты звуковых колебаний от степени загрузки мельницы. С увеличением загрузки мельницы уменьшается частота звуковых колебаний (они становятся глуше), и, наоборот, при недостаточной загрузке характерна высокая частота колебаний.

На заводах при помоле сырья успешно используют установки автоматического регулирования — КРС, УТШ-2, разработанные ВИАСМом (рис. 26). С их применением часовая производительность мельниц увеличивается, влажность

шлама уменьшается на 2—3% и расход электроэнергии снижается на 2—3 кВт·ч/т по сравнению с условиями, когда мельницы работают без автоматического регулирования.

Совместное измельчение известняка и глины в присутствии воды обеспечивает тщательное перемешивание исходных материалов. С этой же целью вместе с ними измельчают и корректирующие добавки (например, огарки), если за-

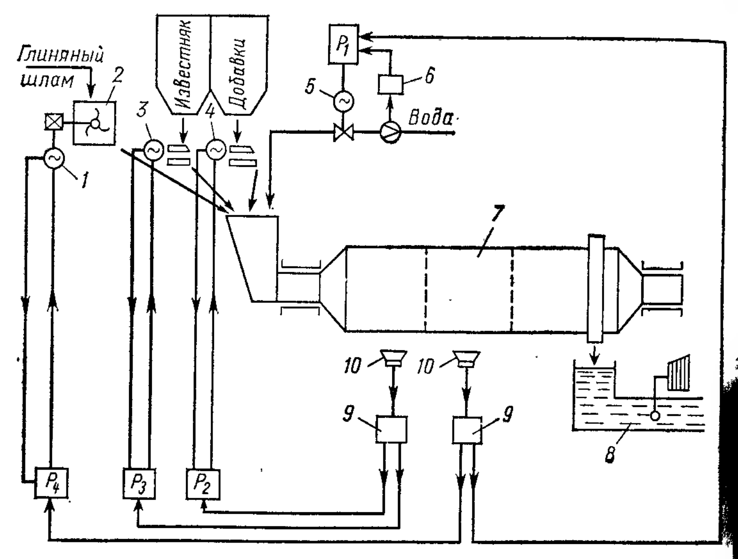


Рис. 26. Схема автоматического регулирования сырьевой мельницы

1 — исполнительный механнзм; 2 — пнтатель глиняного шлама; 3, 4 — исполнительные механизмы питателей; 5 — исполнительный механизм регулирования подачи воды; 6 — дифманометр расхода воды; 7 — мельница; 8 — вискозиметр; 9 — усилительно-преобразующий блок; 10 — микрофоны; P_1 — регулятор подачи воды; P_2 и P_3 — регуляторы подачи сырья; P_4 — регулятор подачи глиняного шлама

ведомо известно, что химический состав двух исходных компонентов не позволяет получить клинкер заданного минералогического состава.

Помол сырьевых материалов в шаровых мельницах можно осуществлять по открытому и замкнутому циклам.

При помоле в открытом цикле материалы должны достаточное время находиться в мельнице. Обычно применяют трубные мельницы длиной 13 и 15 м и диаметром 2,6 и 3,2 м с двумя камерами. Их часовая производительность при мокром помоле сырья средней твердости до 8—10% остатка на сите № 008 соответственно достигает 35—40 и 70—80 т (сухого материала). Средний расход электроэнергии в

этих мельницах — около 20 кВт·ч/т. К мельницам, работающим по замкнутому циклу совместно с грохотами или циклонами разных типов, относится мельница размером 3,2×8,5 м с производительностью по мягким материалам до 150—230 т/ ч. Замкнутая схема помола позволяет увеличить производительность мельниц на 20—30% и снизить удельный расход электроэнергии на 15—20%.

При мягких материалах применяют наиболее простую схему помола в замкнутом цикле: материал после прохода через обе камеры подают с помощью ковшового элеватора в грохот того или иного типа, из которого продукт с требуемой дисперсностью направляется в сборные бассейны, а крупка поступает в первую камеру на измельчение.

При твердых материалах, предназначаемых для тонкого измельчения в водной среде, иногда применяют более сложные схемы замкнутого помола. Например, глиноизвестняковый шлам после первой камеры направляют с помощью ковшового элеватора в классификатор, из которого тонкая фракция подается во вторую камеру, а грубая — на доизмельчение в первую камеру.

В качестве классификаторов шлама применяют грохоты разных типов (виброгрохоты и дуговые), а также гидроциклоны. Выбор того или иного типа классификатора в большой мере определяется свойствами перерабатываемых материалов, а также надежностью и простотой обслуживания. В частности, хорошо зарекомендовал себя дуговой грохот, характеризующийся высокой удельной производительностью; в нем отсутствуют движущиеся элементы.

Для мокрого помола известняков значительное распространение начали получать стержневые мельницы, например МСЦ-46-60. В качестве измельчающих тел применяются стержни диаметром 130, 120 и 100 мм, общей массой около 200 т. Производительность мельницы 350—400 т/ч при продукте с остатком на сите № 02 до 20—30%. Полученный шлам далее направляют в шаровую мельницу 3,2×15 м на более тонкий помол совместно с глиняным шламом.

За рубежом применяют мельницы двухкамерные, причем первую камеру загружают стержнями, а вторую — шарами. В этом случае мельница выдает шлам с требуемой дисперсностью материала (8—10% на сите № 008). По ряду данных такие мельницы производительнее обычных трубных на 10—15%.

Для мокрого измельчения известняков даже значительной прочности отдельно или совместно с глиной в ближайшее время найдут применение мельницы «Гидрофол».

Корректирование состава шлама. При смешивании известняка с глиной не всегда удается сразу получить шлам требуемого химического состава вследствие разнородности сырья, несовершенства дозирующих устройств и других факторов. В связи с этим возникает необходимость в систематическом контроле содержания компонентов в сырьевой смеси и в случае отклонения от принятых значений в корректировании состава шлама. Для этого в него вводят недостающий компонент в соответствующем количестве.

В зависимости от состава и однородности сырья, а также от состава и качества выпускаемого цемента сырьевую смесь корректируют по заданному содержанию в ней углекислого кальция (по титру), а также по требуемому коэффициенту насыщения и одному из модулей.

Корректируют и усредняют шламы в вертикальных или горизонтальных резервуарах (шламбассейнах). Наиболее простой способ корректирования по содержанию углекислого кальция в смеси карбонатного и глинистого компонентов состоит в следующем. Из шаровых мельниц глиноизвестняковый шлам насосами перекачивают в один из шламбассейнов. В другой бассейн подают приготовленный аналогичным образом шлам с заведомо низким (или высоким) содержанием углекислого кальция. После тщательного перемешивания определяют содержание углекислого кальция в шламах, находящихся в обоих бассейнах (их титр). По титрам устанавливают то соотношение, в каком надо смешать оба шлама для получения при обжиге клинкера с заданным количеством окиси кальция. В установленном соотношении шламы из первого и второго бассейнов перекачивают в третий бассейн. После тщательного перемешивания определяют титр смешанного шлама. Шлам признают пригодным для обжига, если его титр соответствует заданному.

Необходимость в корректировании шлама может возникать также и при недостаточном или избыточном содержании других компонентов (SiO_2, Fe_2O_3).

Бесперебойную работу обжигательной печи при нарушении подачи сырья или при поломке механизмов можно обеспечить лишь в том случае, если есть запас шлама. Для этого предусматривается сооружение бассейнов, вместимость которых должна обеспечивать запас шлама на несколько дней работы завода.

Бассейны вертикального типа вместимостью 400—1000 м³ сооружают при значительной неоднородности исходного сырья; они служат для усреднения шлама в относительно небольшом объеме, что обеспечивает быструю и хорошую

гомогенизацию шихты. Перемешивание последней в вертикальных бассейнах пневматическое. Полученный усредненный шлам сливают в горизонтальные бассейны.

В тех случаях, когда сырьевые компоненты в надлежащем соотношении смешиваются уже в процессе их совместного измельчения, для усреднения мокрой шихты (шлама) применяют горизонтальные железобетонные резервуары круглой формы диаметром до 25 м и больше при высоте до 6—8 м, вместимостью до 6000 — 8000 м³. Они оборудуются пневмомеханическими крановыми мешалками. В последние годы начали использовать мешалки с погруженным мостом. Подаваемый в эти бассейны из мельниц шлам дополнительно усредняется. В зависимости от объема потребляемых шламов устанавливают два — четыре резервуара, в одном-двух из которых усредняют состав смеси, а из остальных готовый шлам отбирают для питания печей.

На новых заводах контролируют состав шлама с ежечасным определением в нем содержания CaO, SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 с помощью автоматического рентгеноспектрометра. По результатам анализа вычислительная машина рассчитывает новые соотношения между сырьевыми компонентами, а также показатели дозирующих устройств для правильного питания сырьевых мельниц и получения шлама заданного состава.

Для контроля уровня шлама в бассейнах используют различные сигнализаторы уровня, а также следящие уровнемеры — электроконтактные, мембранные, радиоактивные. Принцип действия последних основан на изменении интенсивности потока γ-лучей в зависимости от плотности преграды.

Обжиг сырьевой смеси. Для обжига сырьевой смеси как при мокром, так и при сухом способе производства почти исключительно применяются вращающиеся печи. При сухом способе производства иногда используют шахтные печи. Длина современных вращающихся печей при мокром способе производства достигает 150—185 м и более, а диаметр — 4 — 7 м.

В настоящее время основную массу клинкера на заводах СССР обжигают в печах размерами 4,5×170 и 5×185 м. Они рассчитаны на суточную производительность по клинкеру 1200 и 1800 т. Удельный расход тепла составляет 6100 — 7600 кДж/кг, удельный расход электроэнергии по печной установке — 25 — 26 кВт·ч/т клинкера. Устанавливают также печи размером 7×230 м, производительностью до 3000 т/сут.

На рис. 27 показана вращающаяся печь размером 5×185 м, применяемая при мокром способе производства. Печь имеет корпус, представляющий собой барабан длиной 185 м, сваренный из стальных обечаек. Корпус устанавливается на фундаменте с уклоном по длине 3—4°. На нем закреплены бандажи, опирающиеся на роликовые опоры, а также венцовая шестерня, через которую печь приводится во вращение электродвигателем. Обычно частота вращения находится в пределах 0,5—1,2 об/мин, причем она может изменяться. Приподнятая часть печи является холодным концом, входящим в пылеосадительную камеру через уплотняющее устройство, которое препятствует подсосу наружного воздуха. Для защиты от воздействия горячих газов и для уменьшения теплопотерь корпус печи изнутри футеруют. Огнеупорные материалы для этой цели выбирают с учетом температуры газов в разных зонах печи, а также основности обжигаемого материала. Широко применяют шамотный и многошамотный кирпич, а также высокоглиноземистые и талькомагнезитовые огнеупоры. Для зоны спекания преимущественно используют хромомагнезитовый, периклазошпинелидный и магнезитохромитовый кирпич.

В печной агрегат входят также шламовый питатель, пылеосадительная камера, электрофильтры для очистки дымовых газов от пыли, дымосос, горячая головка печи, вентилятор для подачи в печь смеси воздуха с угольным порошком, колосниковый холодильник переталкивающего типа, предназначенный для охлаждения клинкера.

Одним из элементов печей являются встроенные в них разного вида теплообменники, предназначаемые для интенсификации процессов теплоотдачи от печных газов обжигаемому материалу. В качестве теплообменников применяют фильтры-подогреватели, образуемые, в частности, плотно навешенными цепями на протяжении 5—7 м длины печи вблизи ее холодного конца. Печные газы фильтруются через цепи, смоченные шламом, нагревают его, а сами обеспыливаются. Применяются подогреватели и других конструкций. Кроме того, устраивают цепные завесы в холодном конце до участка печи, где температура газов не превышает 700—800° С. Длина цепей может достигнуть 2 км и более. Цепные завесы состоят из цепей, подвешенных в одной точке (свободновисящие) или в двух точках (гирлянды); чаще всего применяют комбинированную навеску цепей. В цепной зоне материал подсушивается до влажности 8—12%. В зонах печи с температурой газов 700—1100° С

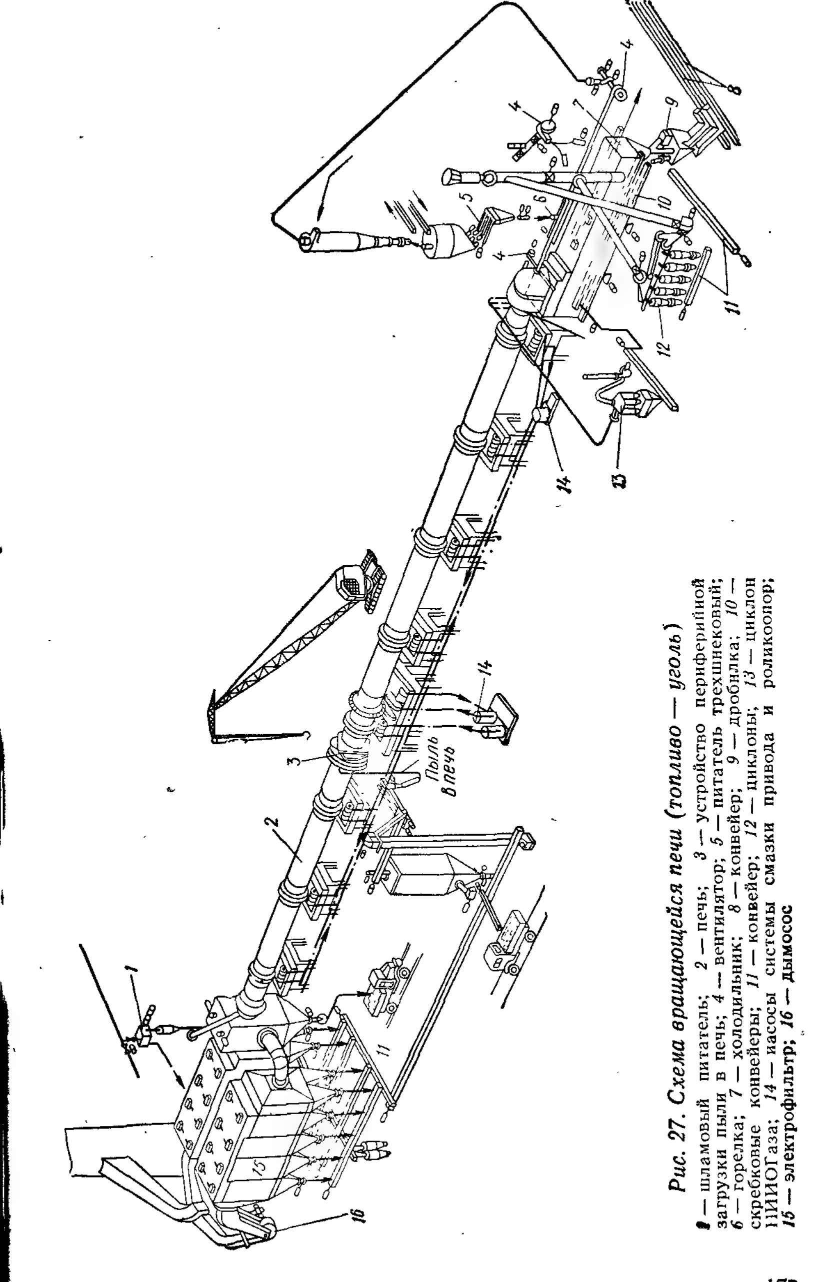


Рис. 27. Схема вращающейся печи (топливо — уголь)

1 — шламовый питатель; 2 — печь; 3 — устройство периферийной загрузки пыли в печь; 4 — вентилятор; 5 — питатель трехшнековый; 6 — горелка; 7 — холодильник; 8 — конвейер; 9 — дробилка; 10 — скребковые конвейеры; 11 — конвейер; 12 — циклоны; 13 — циклон НИИОГаза; 14 — насосы системы смазки привода и роликоопор; 15 — электрофильтр; 16 — дымосос

устанавливают и другие теплообменники (ячейковые, цепные, экранирующие и т. п.), изготовляемые из жароупорного металла или керамических огнеупоров.

Вращающаяся печь работает по следующей схеме. Шлам из шламбассейна перекачивается насосом в распределительный бак, установленный над печью. Отсюда он через ковшовый питатель или автоматический шламопитатель поступает в печь.

С противоположной стороны в печь вентилятором нагнетается уголь в виде пылевоздушной смеси, которая поступает из углепомольного отделения, размещаемого обычно вблизи печного агрегата. Попадая в раскаленное пространство, уголь воспламеняется и начинает гореть. Образующиеся дымовые газы проходят через всю печь, отдавая свое тепло обжигаемому материалу. По выходе из печи газы с температурой 150—200° С направляются через соединительную (пылеосадительную) камеру в электрофильтры, где очищаются от пыли. К этим печам обычно устанавливают горизонтальные электрофильтры со степенью очистки 96—98%. Содержание пыли в очищенных газах по санитарным нормам не должно превышать 0,09 г/м^3. Расход электроэнергии на очистку 1000 м^3 газа достигает 0,13—0,2 кВт · ч.

Очищенные газы дымососом через трубу выбрасываются в атмосферу. Уловленная пыль в зависимости от ее свойств используется по-разному. Если по химическому составу она мало отличается от шлама, то тем или иным способом ее возвращают в печь. При повышенном количестве в пыли щелочных соединений ее можно использовать в качестве местного вяжущего. При значительном содержании калийных соединений пыль применяют иногда в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

Шлам, проходя через печь и подвергаясь воздействию газов все более высокой температуры, претерпевает ряд физических и физико-химических превращений. При температурах же 1300—1500° С материал спекается, причем образуются клинкерные зерна размером до 15—30 мм и больше. Пройдя зону высших температур, клинкер начинает охлаждаться потоками более холодного воздуха, поступающего из холодильника. Из печи он выходит с температурой 1000—1100° С и направляется в колосниковый холодильник. Здесь он охлаждается до температуры 30—50° С воздухом, протягиваемым через слой материала толщиной 20—25 см. Нагретый воздух из первого отделения холодильника направляется в зону горения топлива, а частично выбрасывается в атмосферу непосредственно или обеспыленный.

Охлажденный клинкер при периодических возвратно-поступательных движениях подвижных колосников перемещается вдоль холодильника и попадает на колосниковый грохот и далее в дробилку и бункер. Сюда же направляются и мелкие фракции клинкера, провалившиеся между колосниками, а также прошедшие через ячейки грохота.

В настоящее время на отечественных заводах, оснащенных вращающимися печами с часовой производительностью 25—100 т клинкера, преимущественное применение находят колосниковые холодильники «Волга». Вращающиеся печи меньшей производительности на старых заводах оснащены так называемыми рекуператорными холодильниками клинкера.

Измельченный клинкер металлическими ячейковыми, вибрационными и конвейерами других типов передается на склад. Хранят клинкер в закрытых или открытых складах с учетом климатических условий в районе размещения завода. В последнее время начинают использовать для хранения силосные склады. Обычно их вместимость рассчитана на трех—пятисуточную выработку предприятия. Организация складов той или иной вместимости определяется не только колебаниями в сбыте продукции, но иногда и необходимостью улучшить свойства клинкера. Известно, что во время его хранения (магазинирования) свободная окись кальция, иногда содержащаяся в материале, гасится влагой воздуха. Кроме того, если в клинкере имеется некоторое количество плохо стабилизированного β-C_2S, он переходит в γ-C_2S. Эти процессы обычно благоприятно отражаются на размалываемости клинкера Клинкер вращающихся печей, будучи хорошо обожженным и охлажденным, может и не нуждаться в магазинировании, клинкер же шахтных печей приходится подвергать вылеживанию.

Со складов с помощью тех или иных транспортных механизмов клинкер и добавки подают в бункера цементных мельниц для помола.

Процессы, протекающие при обжиге клинкера во вращающихся печах. Обжиг сырьевой смеси и получение клинкера сопровождаются сложными физическими и физико-химическими процессами, в результате которых из исходных компонентов образуются спекшиеся зерна, состоящие в основном из минералов C_3S, β-C_2S, C_3A, C_4AF и стекловидной фазы. Характер процессов, протекающих в сырьевой смеси, определяется температурой обжига. При этом необходимо обеспечить условия, способствующие получению клинкера с монадобластической микростуктурой, характе-

ризующейся равномерным распределением в его объеме хорошо закристаллизованных алита и белита. Этому способствует повышенный коэффициент насыщения сырьевой смеси и оптимальная продолжительность выдержки клинкера в зоне высоких температур.

Характер процессов, протекающих в сырьевой смеси, определяется температурой обжига.

Шлам, попадая в печь, подвергается воздействию дымовых газов, имеющих значительную температуру (300—600° С). При этом начинается энергичное испарение воды, которое сопровождается постепенным загустеванием шлама. В дальнейшем, когда значительная часть воды уже испарилась, образуются крупные комья, которые затем распадаются на более мелкие частицы вследствие ухудшения связующих свойств глиняного компонента, а также разрыхляющего воздействия цепей.

При последующем движении по длине печи материал попадает в область более высоких температур. При 400—500° С в материале выгорают органические примеси и начинается дегидратация каолинита и других глинистых минералов с образованием, в частности, каолинитового ангидрида $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Удаление из глины гидратной воды сопровождается потерей пластичности и связующих свойств, что приводит к распаду образовавшихся ранее комьев материала в подвижный порошок. Все эти процессы проходят в печи до температуры материала примерно 600—700° С. Участок печи, где вода испаряется и материал высыхает, называется зоной сушки.

Следующая зона, где происходит дегидратация глины и идет дальнейшее нагревание материала до 700—800° С, называется зоной подогрева. Эти две зоны занимают до 50—55% длины печи.

При температуре 750—800° С и выше в материале начинаются реакции в твердом состоянии между его составляющими. Вначале они едва заметны, однако с повышением температуры материала до 1000° С и более интенсивность их резко возрастает. При 800° С в результате взаимодействия между компонентами, находящимися в твердой фазе, начинается сцепление отдельных частичек порошка и образование гранул разного размера. Повышению интенсивности реакций в твердом состоянии способствует тонкое измельчение материала и тесное смешение компонентов. При реакциях в твердом состоянии между карбонатом кальция и продуктами распада глинистых минералов образуются β-$2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$. При 900—1000° С резко усиливается разложение карбоната кальция с образованием окиси кальция в свободном виде и углекислого газа CO_2. Участок печи, где разложение углекислого кальция идет наиболее интенсивно, т. е. в пределах температуры 900—1100° С, называется зоной кальцинирования. В этой зоне печи потребление тепла наибольшее. Это обусловлено тем, что разложение $CaCO_3$ является эндотермической реакцией, идущей с большим поглощением тепла (1780 кДж на 1 кг $CaCO_3$).

На участке вращающейся печи, где температура материала достигает 1000—1100° С и где основная масса $CaCO_3$ уже превратилась в свободную окись кальция и частично в C_2S, CA и C_2F (конец зоны кальцинирования), резко возрастает интенсивность реакций в твердом состоянии.

Реакции образования силикатов, алюминатов и ферритов кальция являются экзотермическими. В связи с этим интенсивное образование указанных соединений сопровождается значительным выделением тепла (до 420 кДж на 1 кг клинкера), что приводит к интенсивному повышению температуры материала —на 150—200° С на коротком участке печи в несколько метров. Этот участок печи получил название экзотермической зоны. В зоне кальцинирования, особенно в экзотермической зоне, с повышением температуры материала возрастает скорость образования C_2S, а также перехода CA в C_5A_3 и далее в C_3A. К концу экзотермической зоны температура материала достигает примерно 1300° С. К этому времени он состоит преимущественно из C_2S, C_3A, C_4AF или C_2F и некоторого количества свободной окиси кальция. При температуре 1300° С начинается спекание материала вследствие образования в нем расплава в количестве 20—30% объема начавшей спекаться массы. В начальный момент спекания в расплав переходят C_3A, C_4AF, MgO и CaO, в дальнейшем в нем начинает растворяться и двухкальциевый силикат C_2S. При этом в жидкой фазе создаются благоприятные условия для образования основного минерала портландцемента — трехкальциевого силиката C_3S из C_2S и CaO. Это соединение плохо растворимо в расплаве, вследствие чего оно выделяется из него в виде мелких кристаллов, которые в последующем могут значительно увеличиваться в размерах. Выделение из расплава C_3S сопровождается понижением в нем концентрации C_2S и окиси кальция, что приводит к переходу в расплав новых порций этих веществ, остававшихся в твердом состоянии в общей массе материала. Это в свою очередь обусловливает дальнейший ход процесса образования в расплаве и выделе-

ния из него C_3S до почти полного связывания свободной окиси кальция с C_2S. Как уже отмечалось ранее, трехкальциевый силикат выделяется из расплава вместе с небольшими количествами Al_2O_3 и MgO, образуя с ними твердый раствор, который называют алитом.

Участок печи, где проходит спекание материала и образование алита, называется зоной спекания. Здесь материал нагревается примерно от 1300 до 1450° С, что способствует более быстрому усвоению окиси кальция двухкальциевым силикатом и образованию алита. Оптимальная температура спекания зависит в основном от свойств исходных материалов, наличия в них различных примесей, тонкости измельчения и однородности смеси. Выдерживать материал при оптимальной температуре спекания нужно также с надлежащей точностью, так как это в большой мере отражается на качестве клинкера: с одной стороны, увеличение продолжительности выдержки материала в зоне спекания способствует более полному усвоению окиси кальция, что улучшает качество клинкера, с другой — оно может вызвать чрезмерное укрупнение кристаллов алита, отрицательно сказывающееся на его свойствах. Исследования и практика производства показывают, что портландцементы с высокими физико-механическими показателями получают из клинкеров, в которых алит и белит характеризуются благоприятной кристаллической структурой, а содержание неусвоенной окиси кальция не превосходит 0,5—1%.

Температура образования жидкой фазы и ее количество зависят от тех компонентов сырья, которые в процессе обжига образуют минералы-плавни (C_3A, C_4AF). Однако содержание последних в клинкере ограничивается, так как при повышенном их количестве прочностные характеристики и стойкость затвердевшего портландцемента ухудшаются.

Для ускорения процесса клинкерообразования, особенно при изготовлении клинкеров с высоким содержанием C_3S, применяют специальные добавки-минерализаторы (фтористый кальций CaF_2, кремнефтористые натрий Na_2SiF_6 или магний $MgSiF_6$, окись железа в виде руды или колчеданных огарков, гипс и фосфогипс и др.). Минерализаторы не только способствуют снижению температуры спекания материала и уменьшению вязкости расплавов, но и каталитически влияют на образование C_2S и C_3S и формирование их кристаллов. Большой эффект дает введение указанных фтористых солей в количестве 0,5—1% массы клинкера. Они понижают температуру спекания на 100—150° С. Кроме того, фтористые соли способствуют уменьшению содержания щелочей в клинкере, образуя фториды, улетучивающиеся в процессе обжига вместе с дымовыми газами. Это особенно важно при производстве портландцемента из сырья с повышенным содержанием щелочных соединений. Последние, присутствуя в портландцементе в количестве более 0,8—1%, отрицательно влияют на процессы его схватывания и твердения, что подробно рассматривается ниже.

Исследования, проведенные в ЛТИ им. Ленсовета, выявили высокую эффективность сульфатов как минерализаторов. С. Д. Окороков, С. Л. Голынко-Вольфсон, Р. Д. Азелицкая и др. показали, что применение в качестве минерализатора гипса в смеси с фторидами дает большой эффект. По их данным, в этом случае в процессе обжига в составе клинкера вместо C_3A образуются активный безводный сульфоалюминат $C_3A \cdot CaSO_4$ и C_3S. Если же реакция идет без гипса, то образуются C_2S и C_3A. Исследователи рекомендуют на 1 ч. Al_2O_3 по массе в клинкере вводить по 0,7 ч. $CaSO_4$ и CaF_2, что способствует снижению температуры обжига на 50—70° С, увеличению прочности цемента на 30—40% и более, а также устранению вредного влияния щелочей.

После зоны спекания обжигаемый материал переходит в зону охлаждения. До температуры примерно 1300° С в нем присутствует еще жидкая фаза и продолжается реакция усвоения окиси кальция и образования C_3S. Затем жидкая фаза застывает и спекание заканчивается. Последний участок печи, где полученный клинкер охлаждается воздухом от 1300° С до температуры, при которой выходит из печи (1000—1100° С), называется зоной охлаждения.

Обычно при охлаждении клинкера с 1450 до 1300° С и ниже жидкая фаза в нем застывает частично в виде стекла, частично же при этом происходит кристаллизация из расплава C_3A, C_4AF, а также MgO (в виде периклаза). Степень закристаллизованности расплава зависит от скорости охлаждения материала после его выхода из зоны спекания.

Охлажденный клинкер в основном состоит из кристаллов минералов-силикатов (алита и белита) и промежуточного вещества, в которое входят стекло, минералы-плавни (C_4AF, C_3A, C_5A_3), а также окиси кальция и магния (в виде кристаллов).

В зависимости от скорости охлаждения изменяется не только содержание стекловидной фазы, но и размеры кристаллов периклаза MgO. Медленно охлажденные клинкеры содержат крупные кристаллы окиси магния (до 30—

40 мкм), которые могут вызвать неравномерность изменения объема цемента. В быстроохлажденных клинкерах большое количество окиси магния остается в стекле, а остальная часть, переходя в мелкокристаллическое состояние (до 8—10 мкм), почти не оказывает отрицательного влияния на равномерное изменение объема цемента при твердении.

Обычно из медленно охлажденного клинкера получается цемент с пониженной активностью, что объясняется пониженным содержанием стекловидной фазы. Цемент с высоким содержанием стекла часто обладает также повышенной сульфатостойкостью вследствие того, что содержание трехкальциевого алюмината (в виде кристаллов) в нем снижается. Это следует учитывать при выборе клинкеров для изготовления сульфатостойких цементов и не ограничиваться данными о количестве C_3A, получаемом расчетом по химическому составу. Цементы с повышенным содержанием стекла в клинкере характеризуются повышенной экзотермией.

Способы повышения эффективности изготовления клинкера мокрым способом. Теоретически на получение 1 кг клинкера из известняка и глины необходимо затратить около 1680 кДж тепла. При использовании же доменного шлака в качестве глинистого компонента этот показатель снижается примерно до 1050 кДж.

При получении клинкера по мокрому способу затраты тепла колеблются в пределах 5900—6700 кДж и более на 1 кг. Основной причиной такого большого расхода является высокая влажность (35—42%) сырьевой смеси (шлама), направляемой на обжиг. Практика показывает, что уменьшение влажности шлама на 1% приводит к увеличению производительности печи примерно на 1,5% и способствует сокращению расхода топлива на 1—1,5%. Как уже отмечалось, длина современных вращающихся печей для обжига шлама достигает 150—185 м и больше, а масса — 1500—3200 т и более; следовательно, на 1 т часовой производительности этих печей приходится 42—45 т их массы. Все эти недостатки мокрого способа, естественно, побуждали ученых и производственников искать пути их устранения.

Выявились два основных направления в подходе к решению этой задачи. Предлагались способы, направленные на наиболее полное использование тепла, идущего на обжиг клинкера такие, как установка цепных завес, фильтров-подогревателей, а также ячейковых, звеньевых, экранирующих теплообменников, полочной и рифленой футеровки. При помощи этих устройств интенсифицируется и повышается отдача тепла от печных газов обжигаемому материалу.

Для использования тепла печных газов применяют иногда впрыскивание шлама в холодный конец печи под давлением 0,4—0,8 МПа через специальные форсунки. При этом поверхность соприкосновения частичек материала с горячими газами резко возрастает, вода быстро испаряется из сырьевой смеси, которая поступает уже в печь в виде не сплошной массы, а подсушенных частичек. Серьезный недостаток этого способа — большой унос пыли из печи, повышение расхода электроэнергии и более сложное обслуживание печного агрегата. Поэтому он не получил распространения.

Другим направлением в улучшении технико-экономических показателей мокрого способа изготовления клинкера является уменьшение влажности сырьевой смеси, направляемой на обжиг. Этого добиваются как простейшими приемами, обеспечивающими уменьшение влажности шлама с 35—42 до 30—34%, так и более сложными, при которых влажность снижается до 10—20%. В последнем случае появляется возможность обжигать материал в укороченных печах по так называемому комбинированному способу, когда сырьевая смесь приготовляется в виде шлама, а на обжиг идет полусухая масса.

К простейшим приемам уменьшения влажности шлама относится применение разжижителей, которые позволяют получать шлам в жидкотекучем состоянии при пониженном содержании воды. Разжижителями могут служить многие вещества — сода, жидкое стекло, сульфитно-спиртовая барда, содовая вытяжка из торфа или бурого угля, торфощелочные вещества, являющиеся отходами производства битума и горного воска, триполифосфат ($Na_2P_3O_{10}$) и др. Действие всех добавок избирательное. Это обусловливает необходимость подбирать их с учетом свойств сырьевых смесей того или иного завода, а также стоимости. Вводя разжижители в количестве 0,15—0,3% массы сухого вещества шлама, можно снижать его влажность на 4—8% при сохранении необходимой текучести. Разжижители вводят в мельницы при помоле сырья.

Эффективно понижают влажность шлама испарители, называемые также концентраторами шлама. Их устанавливают вне вращающихся печей и относят поэтому к числу так называемых запечных теплообменных устройств. Концентраторы позволяют уменьшать влажность шлама до

8—12%, что способствует увеличению производительности печей на 20—25% и значительному снижению расхода топлива. Существенный недостаток концентраторов шлама — большой пылеунос сырья (до 15—30%). Устанавливают их при вращающихся печах длиной 40—80 м. Обычно они представляют собой вращающийся барабан (со стенками из колосников) диаметром до 4—5 м, в который загружаются полые тела. В барабан, вращающийся с частотой 1—1,5 об/мин, из печи направляются отходящие газы с температурой 650—750° С, которые высушивают поступающий в него шлам. Высушенный материал направляется далее в печь на обжиг. Вращающиеся печи с испарителями воды из шлама представляют собой установки для комбинированного способа изготовления клинкера.

Понижать влажность шлама можно, не только подсушивая его отходящими печными газами, но и применяя отсос избыточной воды под вакуумом. Для этой цели используют обычно барабанные или дисковые вакуум-фильтры с поверхностью фильтрации 50—150 м². Фильтровать шлам рекомендуется при температуре 55—65° С и разрежении около 66,5 кПа (500 мм рт. ст.).

Фильтровальные установки часто снабжают ротационными вакуум-насосами. Скорость фильтрации, производительность фильтра и конечная влажность «сухаря» в основном зависят от свойств сырья и тонкости помола шлама. Часовая производительность фильтров для шлама средней фильтруемости составляет 300—400 кг на 1 м². Влажность «сухаря», получаемого после фильтрации, достигает 15—20%. Для предотвращения слипания он смешивается с пылью, уловленной из печных газов, разрыхляется и с влажностью 12—15% подается на обжиг в короткую вращающуюся печь.

Получение клинкера из шламов на установках с вакуум-фильтрами также относится к комбинированному способу производства.

б. Сухой способ производства клинкера

Изготовление клинкера по сухому способу технически и экономически наиболее целесообразно в тех случаях, когда исходные сырьевые материалы характеризуются:

влажностью до 10—15%;

относительной однородностью по химическому составу и физической структуре, что обеспечивает возможность получения гомогенной сырьевой муки при измельчении сухого сырья.

При сухом способе затраты тепла на обжиг клинкера достигают 3150—4190 кДж/кг, что значительно меньше затрат при производстве по мокрому способу (5900—6700 кДж/кг).

При сухом способе изготовления клинкера исходные материалы (известняк, глина и др.) после дробления подвергаются высушиванию и совместному помолу в шаровых и иных мельницах до остатка 6—10% на сите № 008.

Обжигают сырьевую муку:

1) в коротких вращающихся печах с предварительной тепловой обработкой ее:

в циклонных теплообменниках, в которых отходящими из печей газами материал нагревается до температур 800—850° С с частичной декарбонизацией его (на 30—40%);

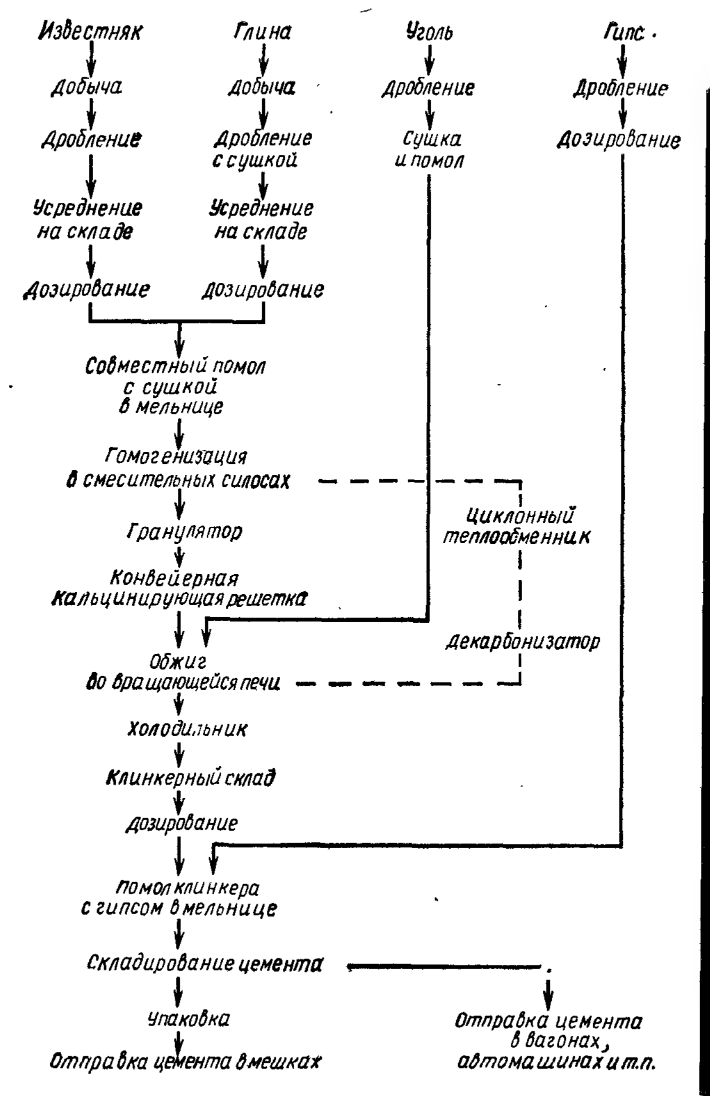
в циклонных теплообменниках, а далее в специальных реакторах, в которых температура муки повышается до 920—950° С, а декарбонизация материала перед его поступлением в печь достигает 85—90%. Такой эффект получается за счет сжигания в реакторах дополнительного небольшого количества топлива;

в конвейерных кальцинаторах за счет тепла отходящих из печей газов (печи Леполь);

2) наконец, сырьевую муку в виде гранул можно обжигать в автоматических шахтных печах.

В зависимости от способа обжига сырьевой муки схемы производства несколько различаются.

Подготовка сырья и его обжиг во вращающихся печах с теплообменниками, декарбонизаторами и кальцинаторами. Клинкер по сухому способу во вращающихся печах с циклонными теплообменниками, а в новейших системах в сочетании с реакторами (декарбонизаторами) получают по следующей технологической схеме (при использовании известняка и глины).



Технологическая схема изготовления портландцемента с обжигом клинкера в короткой вращающейся печи

Добывают известняк и глину с учетом их свойств теми же приемами, какие используются при мокром способе производства. Последующая их переработка (дробление, измельчение, смешение компонентов) определяется спецификой

сухого способа производства. Добытый известняк вначале подвергают двухстадийному, а иногда одностадийному дроблению до кусков размером 1—3 см. Для этой цели на новых предприятиях часто используют передвижные механизмы, например молотковые дробилки соответствующей производительности. Полученную щебенку направляют на усреднительный склад, где с помощью комплекса машин осуществляется первичная гомогенизация сырья. Добытую глину вначале также подвергают дроблению при одновременной сушке с последующей подачей полученного материала на усреднительный склад для гомогенизации. С этих складов известняк и глина направляют через автоматические дозаторы в требуемом соотношении по массе в шаровые мельницы, где осуществляются сушка и тонкий помол сырья. Для сушки в мельницы направляют дымовые газы, образующиеся во вращающихся печах при сжигании топлива. Шаровые мельницы часто работают в замкнутом цикле с сепараторами (проходными или центробежными). Из мельниц мука в виде пылегазовой смеси направляется в осадительные циклоны, а затем в горизонтальные электрофильтры, в которых выделяется твердая фаза. Иногда с целью оптимизации работы оборудования в линии устанавливаются охладители газов, в которые в необходимом количестве пульверизируется вода. При этом температура газов, поступающих в электрофильтры, должна держаться на уровне 120—140° С. В этих условиях остаточное содержание пыли в газах, выбрасываемых в атмосферу, доводится до санитарных норм (75—90 мг/м³).

При организации крупных предприятий с производительностью одной технологической линии 3000 т клинкера в сутки устанавливают две шаровые мельницы размером 4,2×10 м, дающие 120—130 т/ч муки с остатком 10—12% на сите № 008.

Иногда применяют не обычные трубные (шаровые) мельницы, а помольные механизмы, в которых материал измельчают относительно крупными шарами (два, три и более), катящимися в кольцевых выемках двух горизонтально расположенных круглых платформ. В других конструкциях вместо шаров применяют катки. Катки и шары пружинами с большой силой прижимаются к рабочему кольцевому пути, куда подают материал, предназначенный для измельчения. В некоторых конструкциях таких мельниц мелющие валки размещены горизонтально в трубе, к внутренней поверхности которой они прижимаются с помощью пружин. В эти мельницы материал подают

кусками размером не более 3—4 см. Сюда же направляют дымовые газы с температурой обычно до 300—400° С, а иногда и больше. Мельницы перерабатывают материалы с влажностью до 10—12%, а в ряде случаев до 15—18%. Затраты тепла на испарение 1 кг влаги колеблются в пределах 4900—6000 кДж. Измельченный продукт выносится из мельниц газовым потоком, из которого он выделяется в циклонах и матерчатых фильтрах или электрофильтрах.

Подобные мельничные установки применяют для тонкого измельчения угля, а также мягких и средних по твердости сырьевых материалов, не содержащих кварцевого песка и подобных ему примесей, характеризующихся большим абразивным действием.

Расход электроэнергии на помол материалов меньше, чем на установках с трубными мельницами. В зависимости от твердости материалов он колеблется в пределах 12—16 кВт · ч/т (включая расходы энергии на работу транспортных устройств, вентиляторов и фильтров). Производительность таких мельниц до 50—100 т/ч.

В настоящее время все шире начинают применять каскадные мельницы без мелющих тел (типа «Аэрофол»), сырьевые материалы в которых измельчаются под действием падающих кусков самого материала. Следовательно, работают они без специальных мелющих тел или с очень небольшим их количеством. Эти мельницы применяют для измельчения сырья с влажностью до 20%, а по ряду данных и с большей влажностью. Выпускают их в разных странах в виде барабанов диаметром 5—9 и длиной до 1—2,4 м. Сырье загружают кусками размером до 30—50 см. В мельницу подают горячие газы, которые сушат материал до влажности 0,5—1%. Эти же газы выносят измельченный продукт, который затем выделяется из потока в проходных сепараторах и циклонах, причем более крупные частицы возвращаются на домол. Иногда после такой мельницы устанавливают обыкновенную шаровую для домола материала. Расход электроэнергии на помол материалов в бесшаровых мельницах уменьшается по сравнению с расходом на помол в трубных мельницах примерно на 25%. Производительность таких мельниц достигает 250—300 т/ч и более.

Сырьевая мука, получаемая в результате помола в мельницах того или иного типа, направляется на гомогенизацию и корректирование в специальные железобетонные силосы вместимостью до 500—2000 м³ (в зависимости от масштабов производства и однородности сырья). Чем неоднороднее сырье, тем меньше обычно вместимость отдельных силосов. Муку в них перемешивают сжатым воздухом, вводимым через керамические пористые плитки, укладываемые на днище силосов. Иногда вместо керамических применяют специальные металлические плитки или даже перфорированные трубы, покрытые тканью. Воздушные струи, проникающие в муку, аэрируют ее, что сопровождается уменьшением объемной массы. Одновременно материал приобретает большую текучесть.

В настоящее время применяют несколько способов подачи воздуха в силосы для перемешивания материала. По одному из них днище силоса разделяют на несколько секторов с раздельной подачей в них воздуха. Последний с предельным принятым давлением подается вначале в один из секторов, а в остальные поступает под малым давлением и в небольшом количестве. Это обусловливает различную степень аэрации материала над разными секторами днища и различные показатели их объемной массы, что приводит к волнообразному его перемешиванию. Через каждые 20—30 мин в секторы начинают последовательно интенсивно подавать воздух. Применяют также «гейзерный» способ перемешивания муки с подачей воздуха в концентрические секции днища при разном давлении в каждую.

После гомогенизации проверяют состав сырьевой муки по содержанию окиси кальция (титр муки). Если оно соответствует требуемому, то смесь направляют на обжиг. Если же выявляется отклонение, то муку из двух силосов направляют в третий в таком соотношении, чтобы получить смесь требуемого состава. После заполнения общего силоса материалы в нем тщательно перемешивают до полной однородности.

Наконец, используется способ непрерывной гомогенизации, при котором мука непрерывно подается на верх большого силоса, заполненного уже аэрированной и гомогенизированной смесью. Одновременно у днища силоса непрерывно отбирается готовый материал. Вместимость силоса принимается равной 8—10-кратной часовой производительности мельниц. Высота силосов в 1,5—2 раза больше их диаметра.

Для перемешивания применяют обычно воздух, очищенный от масла и паров воды, под давлением до 0,15—0,2 МПа (1,5—2 ат). Через 1 м² пористых плиток подается в 1 мин около 2 м³ воздуха. Затраты электроэнергии на гомогенизацию составляют 0,4—0,6 кВт · ч на 1 т муки; общий расход энергии на всю установку (подача материала в силосы, его выгрузка и перемешивание) достигает 2,2—

2,5 кВт · ч/т. В месте выхода готовой муки из силосов устанавливают пробоотборники, автоматически отбирающие пробы массой 10—15 г/т материала. Силосы снабжают также устройствами для обеспыливания отработанного воздуха и удаления воздуха из готовой муки.

В тех случаях, когда муку обжигают во вращающихся печах, снабженных циклонными теплообменниками, сухую смесь из силосов с помощью пневмонасосов того или иного типа направляют в приемный бункер *8* печной установки (рис. 28). Отсюда элеватором *7* материал подают на ленточный конвейер-дозатор *6*, передающий его в газоход батарейного циклона *4*. Здесь он подхватывается отходящими газами из циклона *5* и поступает в циклон *4*. Далее таким же образом он проходит газоходы и циклоны *5*, *3*, *9* и поступает в печь *10*. Во время перемещения по газоходам и циклонам сырьевая мука постепенно нагревается и поступает в циклон *9* с температурой 800—850° С частично (на 30—40%) декарбонизированной. Нагревается мука в газовом потоке циклонных теплообменников очень интенсивно. Циклоны *3* и *9* изнутри футеруют огнеупорами. Газы через систему циклонов движутся под действием дымососа *1*. Отработанные газы с температурой 200—300° С очищаются от пыли в циклоне *2* и в электрофильтрах или же сначала используются для сушки муки.

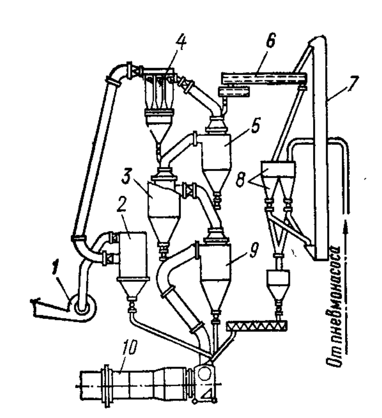


Рис. 28. Система циклонных теплообменников

Вращающиеся печи с циклонными теплообменниками имеют размеры 5×75 и 7×95 м с суточной производительностью 1600 и 3000 т. Готовятся к выпуску печи производительностью 5000 т/сут. Эти печи характеризуются расходом топлива 3250—3500 кДж на 1 кг клинкера.

Мощные печи оснащают двумя ветвями четырехступенчатых теплообменников.

В материале, обжигаемом в рассматриваемых печах, идут те же процессы, что и при обжиге смеси в виде шлама. Полученный клинкер после охлаждения в холодильниках того или иного типа направляют на склад, а затем перерабатывают в цемент.

В последнее десятилетие печные агрегаты с циклонными теплообменниками получили дальнейшее существенное развитие [3]. Было предложено обжиг сырьевой муки осуществлять по схеме циклонный теплообменник — декарбонизатор — вращающаяся печь. Известно, что около 60% общего количества тепла, необходимого для получения клинкера, расходуется на декарбонизацию сырьевой муки. В соответствии с этим в новых конструкциях печных агрегатов материал после теплообменников в потоке газов, имеющих температуру 800—850° С, поступает в зону, где температура повышается до 1000—1050° С благодаря сжиганию здесь дополнительного количества топлива. В этой зоне, называемой реактором, в среде раскаленных газов при вихреобразном движении пылевидные частички в течение 70—80 с подвергаются почти полной декарбонизации (85—90%). Отсюда материал с температурой 900—950° С поступает во вращающуюся печь, где завершаются процессы клинкерообразования и последующего охлаждения продукта. Важно отметить, что почти полная декарбонизация материала и высокая его температура при поступлении в печь дают возможность устанавливать ее с уклоном 3,5—4° и в два-три раза увеличивать частоту ее вращения по сравнению с обычными скоростями.

Вынос наиболее теплоемкого процесса декарбонизации из вращающейся печи в специальный реактор с подачей сюда большей части топлива дает высокий технический эффект. Так, по производственным данным, если печи с циклонными теплообменниками дают в сутки около 1,5 т клинкера с 1 м³ объема печи, то у печей, работающих с декарбонизатором, удельная производительность увеличивается вдвое и более при практически одинаковом расходе топлива (3200—3300 кДж/кг клинкера).

В настоящее время печные агрегаты, работающие по схеме циклонные теплообменники — реакторы — печь, получили значительное применение в Японии. Здесь созданы, в частности, различные типы реакторов-декарбонизаторов, включенных в технологические линии производительностью до 3000, 5000 т и более клинкера в сутки. В других странах известны обжиговые агрегаты системы «Дополь», в которых последняя ступень теплообменников имеет вид шахты, выполняющей роль декарбонизатора.

На рис. 29 представлена схема обжига клинкера с использованием теплообменников и декарбонизаторов, применяемая на некоторых заводах в Японии. Сырьевая мука, пройдя циклоны, поступает в декарбонизатор, куда также

подается топливо и вторичный воздух из холодильника 7 по газоходу 4. Во вращающуюся печь 5 материал поступает с температурой около 1000° С, почти полностью декарбонизированный и подготовленный к завершающим реакциям образования клинкера.

Как уже указывалось, сырьевую муку при сухом способе производства можно обжигать во вращающихся печах, работающих в сочетании с конвейерными кальцинаторами (печи «Леполь»), а также в шахтных печах. В том и в другом случаях муку до поступления на обжиг гранулируют и получают гранулы размером от 5—10 до 20—30 мм. В настоящее время для этой цели используют тарельчатые грануляторы вместо ранее распространенных барабанных.

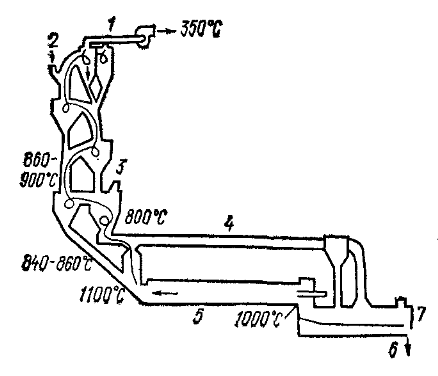


Рис. 29. Схема установки для обжига сырьевой муки в системе циклонный теплообменник — декарбонизатор — вращающаяся печь

1 — дымосос; 2 — подача сырьевой муки; 3 — подача топлива в декарбонизатор; 4 — газоход вторичного воздуха; 5 — вращающаяся печь; 6 — выход клинкера; 7 — холодильник

Тарельчатый гранулятор имеет наклонно установленный вращающийся диск с бортами. Подаваемую на диск муку опрыскивают каплями воды, и из увлажненной до 12—15% муки образуются шарики. В дальнейшем при вращении диска шарики окатываются, на них налипают новые порции материала и получаются крупные гранулы. Постепенно накапливаясь в нижней части тарелки, они пересыпаются затем через ее борт и поступают в бункер над конвейерным кальцинатором (рис. 30). Он представляет собой бесконечную колосниковую решетку 2, составленную из отдельных колосников и движущуюся со скоростью 30—50 м/ч. Колосниковая решетка заключена в плотный кожух. Сырьевые гранулы подаются из букнера на конвейер слоем 15—20 см. Через этот слой просасываются газы, поступающие в кальцинатор с температурой 1000—1100° С из короткой вращающейся печи 11. Просасывание газов может осуществляться как при однократном, так и при двукратном прохождении через материал. Применяется преимущественно вторая схема. Для этого кальцинатор вертикальной стенкой 4 разделяют на две камеры. Газы из печи 11 сначала поступают в верхнее отделение камеры 9, далее под действием тяги вентилятора 5 просасываются сверху вниз через слой гранул 8 и из нижней части камеры направляются через циклоны 6 в другую

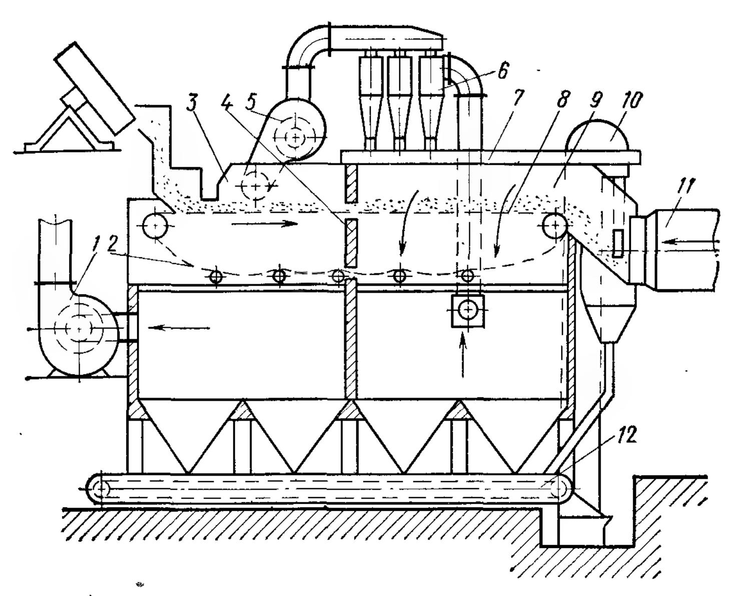


Рис. 30. Схема конвейерной колосниковой решетки (двойное просасывание газов)

камеру 3. Здесь они вновь пронизывают слой материала и удаляются из кальцинатора дымососом 1 с температурой 100—150° С. Материал вначале подсушивается, далее дегидратируется и частично декарбонизируется и поступает на обжиг в печь с температурой около 800° С. Гранулы, провалившиеся через отверстия в решетке, попадают на конвейер 12 и с помощью элеватора 10 направляются в печь. Сюда же по винтовому конвейеру 7 движется пыль из циклонов 6.

Вращающиеся печи в сочетании с описанными кальцинаторами (печи «Леполь») характеризуются различной суточной производительностью до 1000—3000 т. Установка, рассчитанная на выпуск 1800 т/сут, состоит из печи разме-

ром 5×85 м и кальцинатора с площадью решетки 200 м². Расход тепла в печах с кальцинаторами составляет примерно 3150—3550 кДж/кг клинкера. Из вращающейся печи клинкер направляется в холодильник и далее на склад и помол.

Вращающиеся печи с кальцинаторами, часто работающие с пониженными коэффициентами использования по времени (не более 0,8—0,85) и плохо поддающиеся автоматизации, в последние годы реконструируются и переводятся на работу с теплообменниками, что способствует значительному сокращению удельных расходов труда, топлива и электроэнергии и повышению производительности печей.

Обжиг в шахтных печах. Шахтные печи рассчитаны на производительность до 150—250 т клинкера в сутки. Они работают на короткопламенных видах топлива (антрацит, кокс). Эти печи характеризуются пониженным расходом тепла — 3750—4600 кДж на 1 кг клинкера. Вместе с тем по качеству получаемого клинкера эти печи уступают вращающимся. В СССР в шахтных печах выпускается лишь около 3—4% всего цемента.

Процесс обжига клинкера в современных шахтных печах полностью автоматизирован. Высота шахты обычно находится в пределах 8—10 м, а диаметр ее — 2,5—2,8 м. Печь конструкции Гипроцемента имеет высоту 8 м и внутренний диаметр 2,85 м. Мощность ее до 250 т клинкера в сутки при расходе тепла 4200 кДж/кг. В печи обжигается сырьевая мука, смешанная с топливной крупкой и подвергнутая грануляции. Сырьевая мука и топливная крупка из отдельных бункеров, размещенных над шахтой, с помощью ленточных весовых дозаторов направляются в строго установленном количестве в смесительный шнек, а далее в тарельчатый гранулятор. Отсюда гранулы вращающейся воронкой загружаются в печь, где распределяются ровным слоем. Топливо сгорает за счет воздуха, подаваемого под разгрузочную решетку внизу печи под давлением 25—30 кПа (2500—3000 мм вод. ст.). Часть воздуха поступает непосредственно в зону горения. Предусмотрена также возможность введения некоторого количества воздуха, обогащенного кислородом, в зону интенсивного горения топлива.

Готовый клинкер разгружается с помощью решетки, которая может вращаться с разной скоростью в зависимости от протекания процессов обжига. Чтобы предотвратить выбивание воздуха из печи, при выгрузке продукта устанавливают двух- или трехшлюзовый затвор. Верхнюю часть печи футеруют огнеупором, а внизу устанавливают чугунные кольца, лучше выдерживающие абразивное действие клинкера.

При обжиге материала в шахтных печах сырьевые гранулы вначале подвергаются сушке отходящими дымовыми газами. Затем по мере перемещения их вниз в зону более высоких температур и нагревания до 400—500° С в них проходит дегидратация глинистых минералов. В это время начинается горение топлива (антрацита, кокса с содержанием летучих не более 3—5%), находящегося в гранулах. Это резко повышает температуру материала, что сопровождается декарбонизацией известняка и выделением CO_2.

Углекислый газ способен взаимодействовать с углеродом по реакции: $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$. Образование окиси углерода в массе материала сопровождается возникновением среды, которая может вызвать восстановление окиси железа до Fe_3O_4 или FeO, ухудшающих качество клинкера и облегчающих спекание материала в крупные куски и его привары к стенкам печи. Чтобы предотвратить такие нежелательные явления, следует часть воздуха, необходимого для горения топлива, вводить в зону спекания материала. Все это осложняет управление процессами обжига и клинкерообразования в шахтных печах и приводит иногда к снижению качества продукта.

Образовавшийся клинкер в нижней части печи интенсивно охлаждается. Затем его выгружают и направляют, как обычно, на склад и помол.

Иногда клинкер готовят обжигом сырьевых гранул, полученных из смеси муки с измельченным топливом на спекательных решетках, подобных агломерационным машинам. Однако этот способ в силу ряда недостатков получил ограниченное применение.

Разрабатываются также новые способы обжига сырьевых смесей, в частности в «кипящем» слое. Сущность этого способа заключается в том, что через слой мелкозернистой или гранулированной сырьевой смеси просасываются снизу вверх горячие газы со скоростью 1,5—3 м/с, при которой гранулы находятся в непрерывном возвратно-поступательном движении (в «кипящем» состоянии). При этом происходит интенсивный теплообмен между газами с температурой 1350—1450° С и материалом.

Ряд исследований показал, что в этих условиях обжиг гранул размером 2—5 мм заканчивается в течение 30—40 мин, причем получаются цементы высоких марок.

По опытам П. Г. Романкова, А. Б. Рашковской, М. М. Сычева и др. при использовании реактора вихревого типа цикл клинкерообразования заканчивается в течение 5—6 мин. Изучается возможность обжига сырьевой муки во взвешенном состоянии в потоке горячих газов с использованием для этой цели топок циклонного типа. Проводятся исследования термической обработки сырьевых смесей с использованием электроэнергии.

Большой интерес в создании принципиально новой технологии цемента представляют опыты, проведенные сотрудниками Гипроцемента (Н. А. Олесов, И. Г. Абрамсон, Б. В. Волконский, С. И. Данюшевский и др.) и Института электрофизической аппаратуры им. Д. В. Ефремова (В. А. Глухих, Б. И. Альбертинский и др.). Они подвергли облучению ускоренными электронами образцы из сырьевой портландцементной смеси и обнаружили практически полное завершение реакций синтеза клинкера в течение 5—15 с при энергопотреблении 3300 ± 300 Дж/г. Последний через 28 сут твердения показал прочность 50 МПа. Авторы в качестве преимуществ радиационно-химического способа изготовления цементного клинкера считают следующее:

скорость протекания реакций клинкерообразования в 100 раз выше обычной, что создает предпосылки для коренного уменьшения габаритов и металлоемкости производственных агрегатов;

отказ от применения природного топлива;

резкое уменьшение вредных выбросов в атмосферу и повышение уровня технической культуры производства.

в. Помол клинкера

Влияние дисперсности портландцемента на его свойства[1]. Многие свойства портландцемента, в том числе активность, скорость твердения и др., определяются не только химическим и минералогическим составом клинкера, формой и размерами кристаллов алита, белита и др., наличием тех или иных добавок, но и в большой степени тонкостью помола продукта, его гранулометрическим составом и формой частичек порошка.

Цементный порошок в основном состоит из зерен размером от 5—10 до 30—40 мкм.

[1] Раздел написан А. В. Волженским.

Тонкость помола портландцемента характеризуют обычно остатками на ситах с размером ячеек в свету 0,2; 0,08, а иногда и 0,06 мм, а также удельной поверхностью порошка, определяемой на приборах различной конструкции (В. В. Товарова, ПСХ, Блейна, Ли и Нерса и др.). В этих приборах при точно установленных условиях определяют воздухопроницаемость порошка, а затем по показателям проницаемости и пористости рассчитывают удельную поверхность (с использованием зависимости Козени—Кармана).

В настоящее время обычные портландцементы измельчают до остатка на сите № 008 5—8% (по массе), цементы же быстротвердеющие — до остатка 2—4% и меньше. При этом удельная поверхность соответственно достигает 2500—3000 и 3500—4500 см²/г и более.

С увеличением тонкости помола цемента повышается его прочность и скорость твердения, но лишь до показателей удельной поверхности 7000—8000 см²/г. С этого предела наблюдается обычно ухудшение прочностных показателей затвердевшего цемента. Морозостойкость же его часто начинает ухудшаться и при более низких показателях удельной поверхности (4000—5000 см²/г).

Разные фракции цементного порошка по-разному влияют на прочность цемента при твердении, а также на скорость твердения. В связи с этим ряд исследователей рекомендует характеризовать цементы не только по удельной поверхности порошка, но и по зерновому составу. Так, А. Н. Иванов-Городов полагает, что равномерное и быстрое твердение цемента достигается при следующих зерновых составах:

зерен мельче 5 мкм	не более 20%
» от 5 до 20 мкм	40—45%
» » 20 » 40 »	20—25%
» крупнее 40 »	15—20%

Некоторые исследователи, однако, считают, что чрезмерное измельчение продукта не всегда целесообразно, так как частички 1—3 и даже 5 мкм быстро гидратируются влагой воздуха уже при кратковременном хранении цементов на складах, что значительно снижает активность материала. Некоторые предполагают, что эти высокодисперсные частички при затворении цемента водой гидратируются так быстро, что не участвуют в последующем его твердении.

Однако, говоря о влиянии тонких фракций на активность цементов, следует внимательно учитывать как минералоги-

ческий состав, так и размеры, структуру кристаллов алита, белита и других компонентов клинкера.

Представление о зерновом составе современных портландцементов, а также о влиянии разных фракций на прочность и интенсивность твердения можно составить по данным, которые Р. Я. Цернес, Л. Н. Шорох и А. В. Бугайчук получили в опытах на Здолбуновском цементно-шиферном комбинате. Они изучили до 80 партий цементов, полученных помолом в шаровой мельнице, работавшей в замкнутом цикле с двумя сепараторами. Клинкеры характеризовались следующим средним составом: C_3S 57%, C_2S 20%, C_3A 7%, C_4AF 14%; *КН*-0,9. При помоле получались продукты с удельной поверхностью от 2000 до 6200 см²/г. На основании своих опытов эти исследователи рекомендуют для получения цемента той или иной марки измельчать клинкер в порошок, зерновой состав и удельная поверхность которого приведены в табл. 16.

Как видно, на показатели активности цементов (прочность в 28-суточном возрасте) влияют фракции порошка с размером оси частиц до 20 мкм. Более же крупные частицы (до 30—50 мкм) влияют на прочность в более отдаленные сроки твердения. Авторы указанного исследования полагают, что фракция 0—5 мкм оказывает решающее влияние на рост прочности цемента в первые сутки твердения, фракция 5—10 мкм влияет в основном на прочность в 3- и 7-суточном возрасте, а фракция 10—20 мкм определяет прочность в месячном и более позднем возрасте. В частности, измельчая один и тот же клинкер до содержания в порошке 45, 50, 65 и 80% фракции 0—20 мкм, можно получать цементы марок соответственно 600, 700, 700 ОБТЦ (особобыстротвердеющий) и 800 (при испытании трамбованных образцов). Для получения цементов тех или иных марок эти исследователи рекомендуют и соответствующие схемы помола клинкеров в шаровых мельницах в замкнутом цикле с центробежными сепараторами.

Многочисленные исследования показывают, что характеристики дисперсности цемента по остаткам на ситах (даже на сите с размером ячейки 0,04 мм) и по удельной поверхности не дают надлежащего представления о содержании различных фракций в порошке и поэтому не позволяют исчерпывающе оценить результаты помола и свойства получаемого цемента.

Для определения содержания различных фракций в цементном порошке используют методы воздушной сепарации, а также седиментационный и микроскопический анализы.

Таблица 16. **Влияние зернового состава и удельной поверхности на активность (прочность) портландцемента**

Удельная поверхность, см²/г	Содержание SO_3, %	Содержание, %, фракций, мкм						Предел прочности при сжатии, МПа, через				Марка цемента при испытании трамбованных образцов
		0—5	5—10	10—20	0—10	0—20	>80	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	
2300	2	2	14	27	16	43	7	15	38	51	64,5	600
2800	2	7	14	31	21	52	4	20,7	35	54	74	700
4300	2,6	9	25	29	34	63	2,5	33	51	62	73	700 ОБТЦ
6200	3,2	19	28	35	47	82	1	38	53	66	80,2	800

Зерновой состав цемента представляют часто в вид кривых в системе координат, где по оси абсцисс наносят ло гарифмы диаметров зерен, исчисленных в мкм (обычно о 0 до 200 мкм), а на ординате откладывается суммарное со держание в порошке частиц диаметром от принятого до ми нимального (в % по массе). Для оценки гранулометриче ского состава портландцементного порошка применяют также кривые распределения по массе частиц по фракциям. В этом случае по оси абсцисс наносят значения диаметров зерен в мкм (или их логарифмы), а по оси ординат — процентное содержание (по массе) в цементе частиц той или иной отдельной фракции, лежащей между любыми двумя диаметрами, различающимися лишь очень немного (2—4 мкм).

На рис. 31 показаны кривые зернового состава портландцемента заводского помола с удельной поверхностью 3200 и 4500 см²/г.

Некоторые исследователи показали, что при измельчении клинкера в мельницах получаются цементы с разным числом (1—3) максимумов на кривой содержания различных фракций в измельченном материале в зависимости от вида мельницы. Результаты этих опытов свидетельствуют о значительном влиянии вида помольного агрегата и свойств клинкера на зерновой состав цемента, а следовательно, и на его свойства.

Вопрос о том, как связан зерновой состав портландцемента и, в частности, содержание в нем тех или иных фракций с его активностью, водопотребностью, пластичностью теста, скоростью твердения и др., изучен пока недостаточно. Мало исследованы и возможности регулирования содержания в цементном порошке зерен тех или иных фракций, а также их формы. Можно лишь отметить, что зерновой состав порошка и форма зерен в большой степени зависят от вида мельницы, применения открытого или замкнутого цикла измельчения, формы и размера мелющих тел, а также от бронеплит в шаровых мельницах, соотношения между длиной и диаметром мельниц, степени заполнения камер мелющими телами и др. Вместе с тем влияние этих факторов при измельчении разных материалов проявляется в разной степени в зависимости от их свойств (прочности, твердости, слоистости, степени хрупкости и т. п.).

Для иллюстрации сказанного можно привести результаты опытов Б. В. Волконского, Л. Г. Судакаса, А. Ф. Краюль и др. по определению повышенной активности цементов, получаемых помолом клинкеров монадобластической мик-

роструктуры (см. гл. VIII). По их данным в этом случае цементные частички получаются «щебеночной» формы с острыми углами и сильно развитой конфигурацией, благоприятствующей интенсивному взаимодействию их с водой. Такая форма частичек, образующихся при измельчении клинкера монадобластической структуры, является следствием кристаллохимических особенностей исходного клинкера. При измельчении клинкера с гломеробластической структурой получаются округленные, галькообразные частички, что при прочих равных условиях (одинаковые химический состав и тонкость помола) обусловливают пониженную активность получаемого цемента (примерно на 10 МПа).

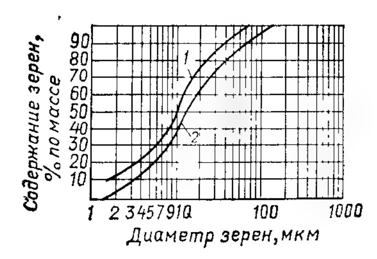


Рис. 31. Кривые зернового состава портландцементов с удельной поверхностью 4500 (1) и 3200 (2) см²/г

Размалываемость клинкера и способы ее определения[1]. Все твердые материалы характеризуются присущим им сопротивлением измельчению, причем на разных ступенях тонкого измельчения оно может быть различным, что зависит в основном от макроструктуры и физических свойств материала.

В производстве вяжущих веществ тонкому измельчению подвергаются лишь хрупкие материалы, т. е. такие, у которых предел прочности при сжатии в четыре раза и более превосходит предел прочности при растяжении.

Разные твердые материалы в зависимости от их физических свойств при измельчении в одинаковых условиях с затратой одинакового количества энергии дают продукты, характеризующиеся различной степенью дисперсности. Следовательно, они обладают различно выраженной способностью размалываться.

В настоящее время нет методов определения размалываемости материалов, позволяющих оценивать ее в абсолютных единицах применительно к различным способам измельчения. Поэтому размалываемость материалов приходится оценивать в значительной мере условно применительно

[1] Раздел написан А. В. Волженским.

к тем или иным способам помола (сухой или мокрый, в открытом или замкнутом цикле) и к различным аппаратам измельчения. Так, размалываемость клинкера и других материалов можно оценивать по кварцу, размалываемость которого принята за единицу. В этом случае устанавливается коэффициент размалываемости того или иного материала по уравнению

$$K = \frac{t_к}{t_м},$$

где $t_к$ — время, необходимое для размола кварца до определенной тонкости помола; $t_М$ — время, необходимое для измельчения испытываемого материала до той же дисперсности, в том же аппарате.

По данным Гипроцемента, коэффициент размалываемости клинкера вращающихся печей при измельчении в шаровых мельницах колеблется в пределах 0,67—1,41, а клинкера шахтных печей — 1,64—2,5. Если же принять размалываемость клинкера вращающихся печей за единицу, то размалываемость других материалов может быть охарактеризована следующими коэффициентами:

Известняк	1,2—1,8
Гранулированный доменный шлак	0,8—1,1
Опока	1,3—1,4
Трас	0,5—0,6
Кварцевый песок	0,6—0,7

В производстве цемента разные материалы измельчаются преимущественно в шаровых мельницах. В связи с этим и показатели размалываемости материалов изучались главным образом применительно к этим аппаратам.

При измельчении цементов в шаровых мельницах до удельной поверхности 3000—3500 см²/г ее прирост практически пропорционален затраченной работе (по закону Риттингера). Лишь при более высоких степенях, когда наступает агломерация тончайших частичек, прирост удельной поверхности сопровождается повышенным расходом энергии. В соответствии с этим появилось предложение оценивать размалываемость материалов по отношению достигнутой степени дисперсности, устанавливаемой по удельной поверхности полученного порошка, к затраченной работе. Пападакис (Франция) исчисляет удельную поверхность в см²/г, а работу — в Дж, получая таким образом показатели размалываемости в см²/Дж. Для этого он берет 20—40 г материала в виде зерен размером 2,5—5 мм и разрушает их под давлением в цилиндре, а затем измеряет

удельную поверхность порошка и затраченную работу. Пападакис для разных материалов и при разных затратах работы на измельчение, исчисленной в Дж/г, получил показатели удельной поверхности порошков, представленные в виде прямых и ломаных линий на рис. 32. Эти данные свидетельствуют о том, что на разных ступенях измельчения некоторые материалы характеризуются разной размалываемостью, которая оценивается по значению удельной поверхности, полученной при измельчении на 1 Дж работы. Так, клинкер, измельченный до удельной поверхности

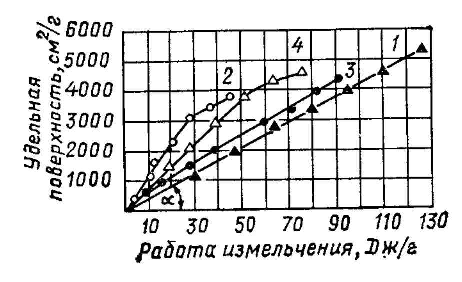


Рис. 32. Влияние затраченной работы при измельчении разных материалов на удельную поверхность получаемых порошков

1 — песок кварцевый; 2 — клинкер; 3 и 4 — доменные шлаки

3000 см²/г, определенной по методу Ли и Нерса, имел показатель размалываемости 109 см²/Дж, а при более тонком измельчении — лишь 39 см²/Дж.

Размалываемость неоднородных тел зависит от природы, количественного соотношения и размера зерен, слагающих тело. Это видно и на примере одного из доменных шлаков, который, как и клинкер, характеризовался конгломератным строением.

Для учета влияния агломерации Пападакис ввел коэффициент, учитывающий склонность материала к агломерации и зависящий также от энергии в момент удара и, следовательно, от материала и диаметра измельчающего тела и от диаметра барабана мельницы. В разультате математического анализа и экспериментов Пападакис вывел ряд формул для определения изменений удельной поверхности при разной продолжительности измельчения и производительности мельницы с учетом длительности процесса измельчения и удельной поверхности продукта.

В ФРГ способ определения размалываемости клинкера разработан применительно к помолу в трубных мельницах, работающих «на проход». Для этой цели используется небольшая мельница с вращающимся кольцом, по которому катятся восемь шаров, прижимаемых к кольцу силой 2 МПа. Для опыта берут 30 г материала. Размалываемость изме-

ряется по количеству электроэнергии, израсходованной при получении порошка с той или иной удельной поверхностью.

В США определяют размалываемость клинкеров в шаровой мельнице размером 305×305 мм, вращающейся с частотой 70 об/мин и загруженной шарами размерами 38, 25 и 19 мм в количестве 20 кг. В мельницу загружают около 1 кг материала. Определяют и оценивают размалываемость применительно к помолу в мельницах, работающих в замкнутом цикле, по специальной методике.

Помольные установки и процессы измельчения. Как уже отмечалось, для помола клинкера с добавками применяют почти исключительно шаровые мельницы с производительностью до 50—100 т/ч. В настоящее время создаются помольные агрегаты с еще большей часовой производительностью. Клинкер размалывают по открытому или замкнутому циклу с применением одностадийного, а иногда и двухстадийного измельчения.

Длина шаровых мельниц, работающих по открытому циклу и называемых трубными, в несколько раз превышает их диаметр (в 4—5 раз). Например, на заводах применяют мельницы размерами 4×13,5, 3,2×15, 2,6×13 м и др. Их производительность при помоле клинкера до остатка 8—10% на сите № 008 достигает соответственно 90, 50, 25 т/ч. Первые две мельницы могут переключаться также на работу в замкнутом цикле с сепаратором. Приводятся они во вращение двигателями мощностью соответственно 3200, 2000 и 1000 кВт. Трубные мельницы разделяют по длине дырчатыми перегородками на две, три и более камер.

В многокамерные мельницы загружают шары нескольких размеров и цильпебс одного или двух размеров. При этом необходимо соответствие между удельной поверхностью мелющих тел и размалываемого материала во всех камерах. В первую камеру, где дробятся крупные зерна, помещают обычно более крупные стальные шары диаметром 60—120 мм (в зависимости от размера зерен поступающего клинкера). Вторая камера заполняется шарами размером 40—60 мм, а третья — мелкими шарами 20—30 мм или цилиндриками (цильпебсом) размером 20—25 мм.

Большое влияние на производительность мельниц оказывает степень заполнения камер мелющими телами. Обычно она составляет (% внутреннего объема камер):

камера грубого измельчения	26—32
» среднего »	26—30
» тонкого »	24—30

Однако правильность подбора мелющих тел и степень наполнения при помоле тех или иных материалов должны проверяться по эффективности работы мельницы (часовая производительность ее при заданной тонкости помола и удельный расход электроэнергии). Рациональность принятого ассортимента мелющих тел и степени заполнения контролируется по диаграммам помола (рис. 33), которые строят по результатам просеивания проб, отобранных вдоль камер мельницы, через сита № 008, 021, 05, а также более крупные. Расход мелющих тел при помоле известняка и клинкера вращающихся печей составляет ориентировочно 0,8 кг на 1 т продукта.

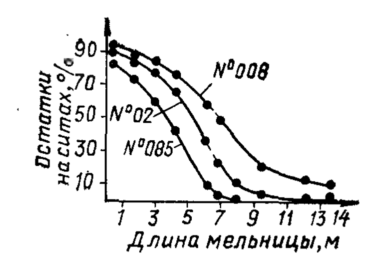


Рис. 33. Остатки на ситах при помоле цемента в двухкамерной мельнице с сортирующей бронефутеровкой в первой камере

В шаровых мельницах с гладкими бронеплитами, загруженных шарами различного диаметра, мелющие тела во время работы расслаиваются тем больше, чем больше разница в диаметре шаров. При этом более крупные шары скапливаются обычно у выходного конца той или иной камеры. Чтобы предотвратить это, мельницы футеруют сортирующими броневыми плитами. В этом случае барабан делят обычно на две камеры, причем камеры грубого и среднего измельчения объединяют в одну и загружают ее шарами различного диаметра. Сортирующие броневые плиты имеют ступенчатый профиль, благодаря чему внутри мельницы образуются конические кольца с углом подъема в сторону разгрузки материала, зависящим от диаметра шаров. Сортирующая конусно-ступенчатая футеровка обеспечивает непрерывную классификацию мелющих тел по длине мельницы, а также необходимую пропорциональность между размером мелющих тел и частицами измельчаемого материала. Для этой же цели используют бронефутеровку так называемого спирального типа.

В СССР применяют преимущественно конусно-ступенчатую кулачковую футеровку. Изготовляют ее из специальной хромомарганцевой стали. Расход такого металла составляет около 13 г на 1 т цемента при сроке службы более 4 лет.

Расход же обычной марганцовистой стали при гладкой футеровке достигает 100 г/т при сроке службы до 8—9 мес. Применение рациональных видов бронефутеровки позволяет увеличить производительность мельниц на 15—20%.

Эффективность работы трубных мельниц в большой мере зависит от числа оборотов барабана (в 1 мин). Для мельниц с гладкими бронеплитами его устанавливают по формуле

$$n = \frac{32}{\sqrt{D}},$$

где D — внутренний диаметр барабана, м.

У мельниц с конусно-ступенчатой кулачковой футеровкой оптимальные показатели работы достигаются при числе оборотов барабана, определяемом по формуле

$$n = (0{,}6-0{,}7)\,\frac{42{,}3}{\sqrt{D}}.$$

Нормальная работа шаровых мельниц, особенно со ступенчатой футеровкой, в сильной степени зависит от равномерного питания их материалом, а также от гранулометрии последнего. В связи с этим в настоящее время применяют автоматически действующие ленточные весовые питатели-дозаторы, обеспечивающие как равномерность подачи клинкера и добавок в мельницу, так и требуемое соотношение между ними. Нередко одновременно применяют предварительное дробление материалов и, в частности, клинкера до зерен размером не более 5—8 мм. Кроме того, мельницу загружают материалом постоянного зернового состава.

При помоле материалов наблюдается значительное выделение тепла, вызывающее нагревание мелющих тел и материала до 120—150° С и более, что резко отрицательно сказывается на производительности помольных установок. По данным С. М. Рояка и В. З. Пироцкого, на измельчение клинкера до удельной поверхности 2500 $см^2/г$ при температуре 40° С затрачивается около 24, при 120° С — 34 и при 150° С — 39 кВт · ч/т. При тонкости помола до 3300 $см^2/г$ с увеличением температуры материала расход электроэнергии еще более повышается (до 130 кВт · ч/т при 150° С). Это объясняется значительной агрегацией наиболее тонких частиц при повышенных температурах вследствие испарения воды, адсорбированной частицами и препятствовавшей их слипанию. В связи с этим размалывать следует только холодный клинкер. Кроме того, большое значение приобретают приемы, способствующие уменьшению температуры материала при его измельчении. Для этого применяют вентиляцию мельниц, а также впрыскивают в них воду. Иногда используют также и орошение водой корпуса мельницы снаружи.

Вентиляция достигается просасыванием через барабан воздуха со скоростью 0,5—0,7 м/с с помощью аспирационной установки, в состав которой входят вентилятор, циклоны, а также рукавные фильтры или электрофильтр. В последних улавливаются тонкие частички, присоединяемые обычно к общей массе продукта.

Большой эффект дает и впрыскивание воды в последнюю камеру мельницы в количестве 1—2% массы цемента. Это позволяет повысить производительность мельницы на 10%, снизить температуру со 150—200 до 120° С и повысить степень очистки аспирационного воздуха.

Вода, вводимая в распыленном состоянии, способствует не только значительному снижению температуры материала, но и резко уменьшает агрегацию его частичек и их налипание на мелющие тела. Многие исследователи объясняют такое действие следующим образом. Во время измельчения на поверхности частичек материала возникают мозаично расположенные электрические заряды обоих знаков, поскольку клинкер и добавки являются диэлектриками. Это способствует сцеплению наиболее тонких частичек и образованию достаточно устойчивых агрегатов. Создание на активных участках поверхности частичек мономолекулярных пленок воды или поверхностно-активных веществ устраняет причины для агрегации и слипания. Поэтому сейчас считается целесообразным направлять на помол материал не абсолютно сухой, а с влажностью около 1—1,5%. Более высокое содержание влаги уменьшает подвижность цемента, замедляет процесс измельчения, а иногда приводит к замазыванию решеток. Повышение температуры материала в мельнице до 100° С и более способствует испарению из него воды и увеличению склонности сухих частичек к агрегации.

Положительно влияет на процесс измельчения введение в материал интенсификаторов помола в виде поверхностно-активных веществ (ПАВ): сульфитно-дрожжевой бражки — СДБ, мылонафта, петролатума, триэтаноламина, контакта Петрова, угля и некоторых других веществ. Они повышают эффективность измельчения клинкера, так как понижают его сопротивляемость помолу, а также способствуют уменьшению агрегации частичек материала и их налипания

на мелющие тела. Это объясняется, по-видимому, тем, что указанные вещества адсорбируются активными участками частичек. Различные добавки вводят в количестве 0,02—0,5% массы цемента.

По данным С. М. Рояка и др., наиболее сильно действующими интенсификаторами являются триэтаноламин и его смесь с ССБ (1 : 1 по массе). Их вводят в первую камеру мельницы в количестве 0,01—0,03% в виде тонкораспыленного водного раствора, что способствует увеличению производительности мельницы в среднем на 15%.

По данным кафедры химической технологии Киевского ПТИ добавка при помоле адипината натрия (отхода капролактамового производства) в количестве 0,1—0,2% дает прирост удельной поверхности на 25—30% и повышает морозостойкость цемента. По ГОСТ 10178—76 для интенсификации процесса помола допускается введение специальных добавок, не ухудшающих качество цемента, в количестве не более 1% его массы.

Оптимальное количество вводимого в мельницу интенсификатора зависит от свойств его и измельчаемого материала, а также от условий введения его в камеру. Устанавливается оно опытным путем.

Трубные мельницы с открытым циклом измельчения применяют для помола сырьевых материалов, а также клинкера. При помоле до удельной поверхности 2800—3000 см²/г расход электроэнергии достигает 25—30 кВт · ч/т продукта. На рис. 34 показана схема помольной установки с двухкамерной шаровой мельницей, работающей по открытому циклу при помоле клинкера вместе с опокой и гипсом.

Для получения цемента с удельной поверхностью 3000—3500 см²/г и выше применяют обычно более экономичные мельницы, работающие в замкнутом цикле с воздушными сепараторами, одно- и двухкамерные. Чаще используют помольные установки с двухкамерными мельницами.

Измельченный в мельнице материал поступает в сепаратор, где из него выделяются фракции тех размеров, какие требуются для готового продукта, а более крупные частицы направляются снова в мельницу на дополнительное измельчение. Таким образом, из материала непрерывно извлекаются наиболее дисперсные частички, которым особенно присуще свойство агрегироваться и прилипать к мелющим телам и стенкам мельницы. Благодаря этому производительность помольных установок возрастает на 10—20%.

На помольных установках с сепараторами создается возможность получать высокопрочные быстротвердеющие

цементы с удельной поверхностью до 3500—4000 см²/г и более при пониженном содержании в них тончайших частиц, быстро теряющих активность. Кроме того, в мельничных установках с сепараторами создаются предпосылки к лучшему охлаждению материала (на 25—35° С), что, как отмечалось, положительно сказывается на его измельчении. Эти установки характеризуются большой маневренностью

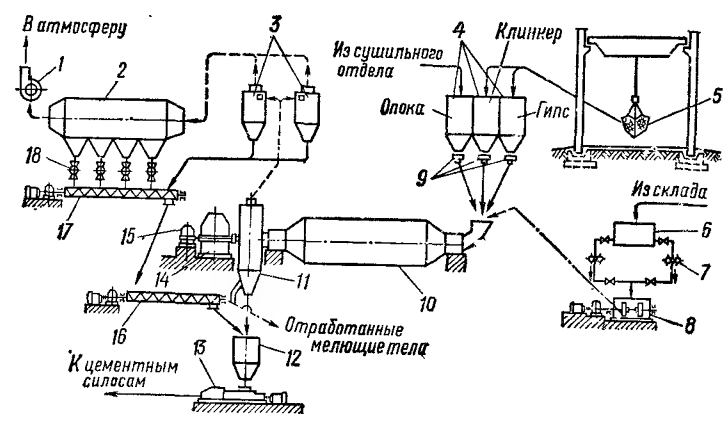


Рис. 34. Технологическая схема помола клинкера (с добавкой опоки) по открытому циклу

1 — аспирационный вентилятор; *2* — электрофильтр; *3* — циклоны; *4* — расходные бункера мельницы; *5* — грейферный кран; *6* — бак для интенсификатора помола; *7* — перекачивающие насосы; *8* — питатель; *9* — питатели; *10* — мельница 3,2×15 м; *11* — аспирационная камера; *12* — бункер цемента; *13* — пневмовинтовой насос; *14* — основной редуктор; *15* — главный привод; *16* — шнек передаточный; *17* — сборный шнек; *18* — ячейковые разгружатели

в работе и позволяют выпускать цементы с различной тонкостью помола при постоянных загрузках и размерах мелющих тел. Это недостижимо в мельницах с однократным прохождением материала. Требуемую тонкость помола устанавливают соответствующим регулированием работы сепаратора (скорость воздушных потоков и др.). Недостаток этих установок — их бо̀льшая сложность и стоимость по сравнению с мельницами, работающими по открытому циклу.

Измельченный материал из мельницы в сепаратор подают элеваторами (ковшовыми и др.) или пневматическим транспортом. В первом случае применяют так называемые сепараторы с замкнутой циркуляцией воздуха, а во втором — сепараторы с проточной вентиляцией воздуха. В них воздух вместе с измельченным материалом просасывается вентилятором из мельницы в сепаратор, где из потока выделяются крупные частицы, направляемые на допол-

нительный помол в мельницу. Мелкие же фракции выносятся воздушным потоком из сепаратора и осаждаются в циклонах и фильтрах того или иного вида (матерчатых или электрофильтрах) в виде готового продукта.

При помоле цемента применяют в основном установки, работающие по схеме мельница—ковшовый элеватор—сепаратор с замкнутой циркуляцией воздуха. Характеризуются они относительной простотой конструкции и пониженным расходом электроэнергии.

Существует несколько схем измельчения материалов в двухкамерных мельницах с сепараторами. Различаются они тем, что отделяемые в сепараторе крупные фракции направляются в ту или иную камеру.

Достаточно часто используется схема, при которой материал, пройдя все камеры, поступает в один или два сепаратора, откуда грубые фракции направляются на дополнительное измельчение в первую камеру, а тонкие — на склад. На некоторых заводах это практикуется при выпуске быстротвердеющего цемента (с использованием сепаратора) или обыкновенного цемента (при работе мельницы на проход без сепаратора).

Применяется также схема (рис. 35), по которой материал в мельницах с центральной разгрузкой проходит первую камеру и затем направляется в сепараторы. Отсюда крупные фракции идут на дополнительное измельчение во вторую камеру, а далее в элеватор и сепараторы.

Исследования показывают, что эффективность помола клинкера, оцениваемая по оптимальному гранулометрическому составу порошка и минимальному удельному расходу электроэнергии, тем выше, чем быстрее и полнее выделяются из материала наиболее тонкие фракции, затрудняющие процесс измельчения. Для реализации этого положения предложены различные варианты помольных установок, оснащенных сепараторами. В частности, применяют агрегаты, состоящие из двух мельниц и сепаратора. В первой однокамерной мельнице осуществляется грубый помол клинкера до удельной поверхности 800—1000 см²/г; из нее материал направляется в сепаратор, где выделяется до 25—30% тонких фракций в виде готового продукта. Крупные же фракции из сепаратора поступают на окончательное измельчение во вторую мельницу, работающую в замкнутом цикле со своим сепаратором.

Более совершенна установка с одной мельницей, имеющей две камеры, работающие независимо друг от друга и снабженные каждая своей группой сепараторов. Материал

после начального измельчения в первой камере подают в сепаратор, где выделяются частички крупнее 80—90 мкм. Их направляют обратно в первую камеру. Частички мельче 80—90 мкм направляют во второй сепаратор, где выделяются фракции крупнее 30 мкм, поступающие на дополнительное измельчение во вторую камеру мельницы. После этого материал из второй камеры идет также во второй сепаратор.

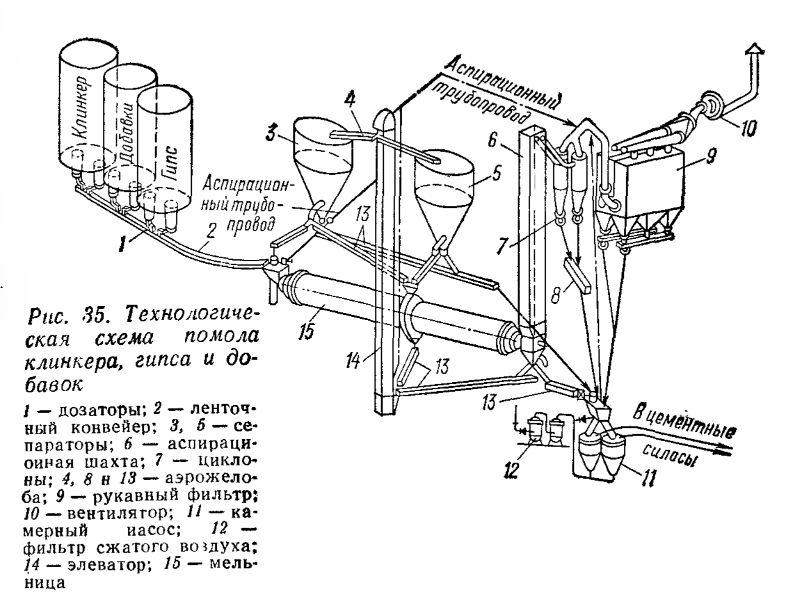


Рис. 35. Технологическая схема помола клинкера, гипса и добавок

1 — дозаторы; *2* — ленточный конвейер; *3, 5* — сепараторы; *6* — аспирационная шахта; *7* — циклоны; *4, 8* и *13* — аэрожелоба; *9* — рукавный фильтр; *10* — вентилятор; *11* — камерный насос; *12* — фильтр сжатого воздуха; *14* — элеватор; *15* — мельница

Фракции 0—30 мкм из этого сепаратора направляют в третий сепаратор, в котором выделяется готовый продукт, а более крупные фракции возвращают во второй сепаратор. Такая достаточно сложная схема сепарирования измельчаемого материала создает возможность получать цементы с удельной поверхностью 3500—5000 см²/г при расходах электроэнергии в 1,5—2 раза меньше по сравнению с расходами при обычных сепараторных мельницах.

Современные помольные установки оснащаются системами автоматического регулирования, которые обеспечивают непрерывную их работу и получение продукта с заданной степенью измельчения без участия человека. Применяются системы автоматического регулирования работы мельниц, основанные на измерении удельной поверхности получаемого продукта. Одновременно применяют системы, основанные на зависимости частоты акустического спектра

шума, возникающего у первой камеры мельницы, от ее загрузки материалом. При использовании этих систем (РЗМО и др.) производительность мельниц возрастает, а расход электроэнергии уменьшается на 10%. Качество цемента при этом улучшается.

За рубежом получили распространение системы автоматического регулирования загрузки многокамерных мельниц, основанные на учете не частоты акустического спектра шума, а его интенсивности.

Имеются также помольные установки, в которых с помощью автоматических систем точно регулируется питание мельниц заданным количеством материалов, направляемых на измельчение. Управление механизмами и контроль за их работой должны быть вынесены из помольных отделений и сосредоточены на едином пульте с использованием при этом телевизионных устройств.

Производительность трубных мельниц, *т/ч*, определяют по формуле

$$Q = 6{,}45\, V \sqrt{D} \left(\frac{P}{V}\right)^{0{,}8} kbq,$$

где D — диаметр мельницы в свету, м; V — полезный объем мельницы, м^3; P — масса мелющих тел, т; k — коэффициент, который принимается равным 1 при помоле в открытом цикле и 1,1—1,2 в замкнутом цикле; b — удельная производительность мельницы, т/(кВт · ч) потребляемой энергии; q — поправочный коэффициент на тонкость помола.

По данным В. В. Товарова, удельная производительность b в зависимости от вида материалов характеризуется следующими показателями [т/(кВт · ч)]:

Клинкер вращающихся печей разной размалываемости	0,032—0,044
Клинкер автоматических шахтных печей	0,046—0,05
Гранулированные доменные шлаки разной размалываемости	0,032—0,044
Трасы	0,02—0,024
Опоки	0,05—0,056
Песок кварцевый	0,024—0,028
Известняки и мергели разной размалываемости при сухом помоле	0,032—0,044

Поправочный коэффициент на тонкость помола, равный единице при 10%-ном остатке на сите № 008, уменьшается до 0,8 при остатке 5% и до 0,59 при остатке 2%. Он возрастает до 1,21 при увеличении остатка на том же сите до 15%.

При мокром помоле сырьевых смесей производительность трубных мельниц повышается примерно в 1,5 раза.

Эффективность работы помольной установки можно оценивать и по полученной удельной поверхности порошка в расчете на 1 кВт · ч затраченной на измельчение электроэнергии. Полагают, что при помоле клинкеров (до 3000 см^2/г) при затрате 1 кВт · ч электроэнергии необходимо получать продукт с удельной поверхностью не менее 100 · 10^6 см^2/г. При получении цементов марок 300—400 удельный расход электроэнергии равен 21—32 кВт · ч/т, а цемента марок 600 и 500 — соответственно 52 и 43 кВт · ч/т.

Измельчение клинкера и других материалов в шаровых мельницах связано со значительным расходом металла в результате износа мелющих тел, бронеплит и межкамерных перегородок. При производстве цемента этот расход в среднем достигает 1—1,2 кг на 1 т цемента (из них около 150 г приходится на бронеплиты). Применение сталей высокой твердости позволяет снизить этот расход в 5—10 раз, что дает значительный экономический эффект.

Убыль мелющих тел вследствие износа восполняется их догрузкой через определенные промежутки времени (через 150—200 ч работы мельницы). Через 1500—2000 ч мелющие тела полностью выгружают из мельницы, затем ее загружают вновь шарами и цильпебсом, подобранными по размерам в требуемом количестве.

При грубом и тонком измельчении куски и зерна материалов в различных механизмах подвергаются преимущественно действию сжимающих сил с двух сторон (например, в щековых, молотковых и других подобных дробилках, шаровых и других мельницах) или с одной стороны (например, в ударно-отражательных дробилках). В результате воздействия сжимающих сил в кусках и зернах материала возникают растягивающие напряжения, приводящие при достижении предельных значений к разрыву с образованием более мелких частиц. Но так как материалы, измельчаемые при производстве вяжущих веществ, характеризуются обычно прочностью на сжатие, в 6—12 раз превосходящей прочность при растяжении, то при их измельчении в перечисленных механизмах расходуется энергии во много раз больше, чем необходимо по теоретическим расчетам. В частности, в шаровых мельницах на полезную работу измельчения расходуется не более 1,5—10% энергии, практически затрачиваемой при помоле. Остальная часть энергии переходит в безвозвратно теряемое тепло. Указанное вызывает необходимость в разработке улучшенных конструкций шаровых и подобных мельниц, а также в изыскании новых способов и аппаратов для измельчения. Мероприятия, свя-

занные с улучшением работы шаровых мельниц, описаны выше. К этой же области относится и создание вибрационных и струйных мельниц.

В вибрационных мельницах материал измельчается под действием частых ударов вибрирующих мелющих тел. При этом зерна материала размером не более 1—2 мм подвергаются отчасти дроблению, но преимущественно истираются между мелющими телами, перемещающимися относительно друг друга в результате колебаний корпуса мельницы (1500—3000 кол/мин). В настоящее время созданы вибромельницы объемом 200, 400 и 750 л. Их применяют иногда для домола портландцемента или измельчения других материалов, однако в производстве цемента они не нашли применения вследствие низкой производительности (500—600 кг/ч) и большой затраты электроэнергии.

В струйной мельнице материал захватывается струей сжатого воздуха, газа, перегретого пара или их смеси, протекающей с большой скоростью. При этом в результате соударения зерен, взвешенных в газовом потоке, а также истирания происходит их измельчение. Для усиления эффекта измельчения на пути движения взвешенных частиц устанавливают преграды, о которые частицы ударяются.

Исследования, проведенные Ю. И. Дешко, В. И. Акуновым, В. Л. Панкратовым и др. (НИИЦемент), показали, что при измельчении клинкера в струйной мельнице получаются цементы, активность которых на 7,5—15 МПа выше активности цементов той же тонкости помола, но измельченных в шаровой мельнице. Кроме того, цементы струйного помола отличаются высокой скоростью твердения и, следовательно, переходят в разряд высокопрочных и быстротвердеющих. Особенно эффективно получение с помощью струйной мельницы шлакопортландцемента марок 500 и 600. Это авторы объясняют осколочной формой частичек с зазубренными острыми краями, благоприятствующей интенсивному их взаимодействию с водой.

По расчетам Гипроцемента, стоимость измельчения клинкера в струйной мельнице производительностью 100 т/ч с приводом от теплового двигателя составляет 0,75, а с электроприводом — 1,37 руб/т. Стоимость измельчения в шаровой мельнице при прочих равных условиях равна 1,3 руб/т. Струйные мельницы находятся в стадии совершенствования.

В заключение следует указать, что большое уменьшение затрат энергии могут дать лишь те способы, при которых материалы измельчались бы под влиянием прямых разрывающих воздействий на них (а не в результате первоначальных сжимающих сил).

г. Хранение, упаковка и отправка цемента

Цемент, выходящий из мельничной установки, взвешивают для учета эффективности ее работы, а затем направляют на склады с помощью пневмовинтовых или камерных насосов. Пневмовинтовые насосы производительностью по цементу 11—140 т/ч обеспечивают возможность его передачи на высоту до 30 м и по горизонтали до 300—500 м. Цемент передается с помощью сжатого воздуха [до 0,3—0,4 МПа (3—4 ат)], предварительно освобожденного от влаги и масла. Расход воздуха составляет около 0,025 м³/кг. У пневмовинтовых насосов довольно быстро изнашивается вращающийся винт (около 1000 об/мин); они потребляют значительное количество энергии и поэтому в настоящее время уступили место камерным насосам. Последние бывают одно- и двухкамерные. Цемент, поступающий в одну камеру, под давлением сжатого воздуха выбрасывается в трубопровод. В это время материал заполняет вторую камеру. Камерные насосы выпускают двух типов: с нижней и верхней выгрузкой материала. Производительность разных типов таких насосов по цементу достигает 10—60 т/ч. Максимальная подача материалов по высоте 35—40 м и по горизонтали до 200—500 м и более. Применяется сжатый воздух, подаваемый под давлением до 0,5—0,6 МПа. Расход его около 0,04 м³/кг материала. Недостаток этих насосов — значительная высота.

Для транспортирования цемента, а также других сыпучих материалов (сырьевой муки, угольного порошка и др.) по вертикали иногда применяют и другие транспортные механизмы и устройства. В частности, при подаче этих материалов на высоту до 15—20 м часто экономически целесообразно устанавливать обычные ковшовые элеваторы. При подаче на высоту до 20—40 м материалов с размерами частиц не более 1 мм экономичны пневматические подъемники (эрлифты) производительностью 20—100 т/ч, работающие с помощью сжатого воздуха при избыточном давлении до 0,12 МПа (1,2 атм).

Для транспортирования материалов по горизонтали кроме указанных пневмовинтовых и камерных насосов широко применяют аэрожелоба. По высоте и вдоль всей длины аэрожелоба корыто разделяется на два канала пористой плит-

кой, а иногда тканью. Верхний канал предназначен для транспортирования цемента, нижний — воздушный, куда вентилятор нагнетает воздух. Последний проникает через поры плитки в цементный порошок и аэрирует его, делая текучим. Одновременно между порошком и пористой плиткой образуется воздушная подушка, облегчающая движение порошка в направлении наклона желоба, достигающего обычно 5—6°. Следует отметить, что в настоящее время разработаны конструкции аэрожелобов, пригодных для транспортирования сыпучих материалов (с частицами до 1 мм) как по горизонтали, так и с некоторым подъемом вверх (на 10—15°). Это достигается разделением канала, по которому перемещается материал, на отсеки длиной около 1 м с помощью жестяных завес, прикрепляемых к крышке желоба. При этом завесы не достигают плиток, а лишь немного погружаются в слой материала.

Обычные аэрожелоба выпускают шириной 100—400 мм и длиной 60—150 м. Требуемый напор воздуха равен 10 кПа (500 мм вод. ст.). Производительность их в зависимости от ширины достигает 20—150 м³ цемента в 1 ч (при этом объемная масса материала принимается равной 1 т/м³).

Хранят цемент обычно в железобетонных силосах диаметром 8—18 м и высотой 25—40 м (рис. 36). Вместимость их достигает 2500—10 000 т и более. Силосы размещают блоками на колоннах или на железобетонной плите, уложенной прямо на грунт. Общая вместимость силосов соответствует обычно не менее 10 - суточной производительности завода. Для учета массы цементов при их хранении в силосах принимается объемная масса портландцемента 1450 и шлакопортландцемента 1250 кг/м³. Склад оборудуют подъездными путями, а также устройствами для взвешивания цемента, отправляемого в железнодорожных вагонах и автоцементовозах. В силосах устанавливают автоматически действующие измерители уровня цемента.

Силосы оборудуются также пневматическими устройствами для разрыхления и выгрузки цемента, а иногда и для его гомогенизации. Для этой цели на дне силосов устанавливают воздухораспределительные коробки, занимающие до 20—25% общей площади днища. Поверхность коробок покрыта воздухопроницаемыми керамическими плитками. Очищенный от влаги и масла воздух под давлением 0,2—0,3 МПа подается в эти коробки, проникает через плитки в цемент и аэрирует порошок, который становится текучим и легко перемещается к разгрузочным отверстиям. Выгружатели цемента, размещаемые в днище или в боковых

стенках силосов, также снабжены устройствами для аэрации материала, что способствует быстрой его подаче в транспортные средства. С их помощью 60-тонные вагоны через гибкие рукава-шланги заполняются цементом в течение 15—20 мин. Отработанный воздух из силосов после очистки

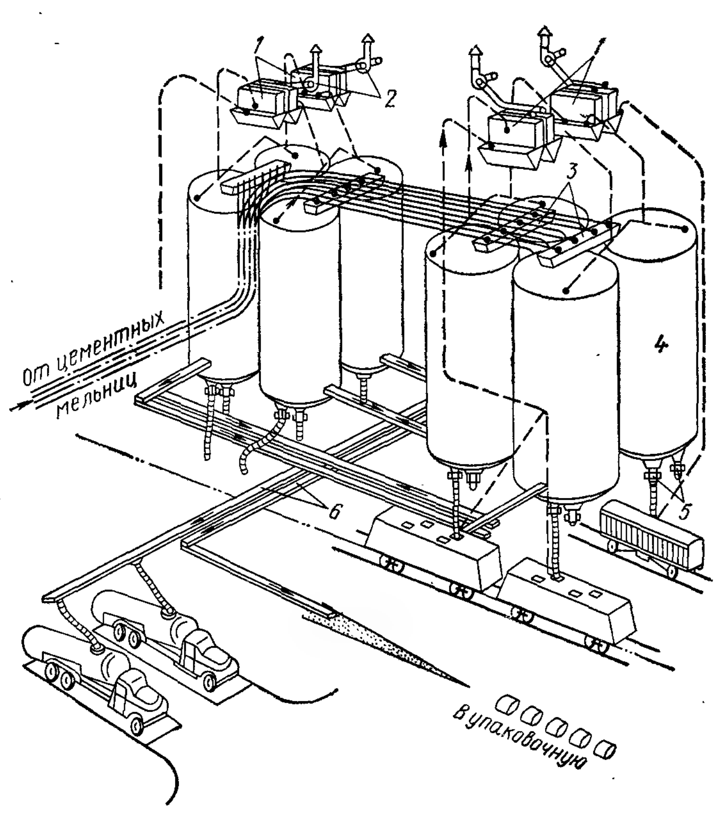


Рис. 36. Технологическая схема силосов для цемента

1 — рукавные фильтры; 2 — вентиляторы; 3 — загрузочные короба силоса; 4 — силосы для цемента; 5 — разгрузочные устройства; 6 — аэрожелоба

в фильтрах выбрасывается в атмосферу. Подобным же образом грузят цемент в специальные вагоны и автомобили-цементовозы разных типов. При всех условиях во время перевозки цемента необходимо предотвращать его увлажнение.

Основную массу цемента отправляют обычно с заводов потребителям в насыпном виде (навалом), но некоторая

часть отгружается в пяти-шестислойных бумажных мешках. Упаковывают цемент в мешки в специальных отделениях с помощью упаковочных машин. До подачи в бункера машин цемент предварительно просеивают для отделения случайно попавших туда крупных предметов. Производительность современных машин достигает 25—120 т/ч. Для лучшего заполнения мешков цементом их встряхивают. Заполненные мешки сбрасывают на конвейер. Все операции, за исключением навешивания мешков на соски, через которые засыпается материал, выполняются автоматически.

Для погрузки мешков в вагоны, автомобили, баржи и т. д. применяются специальные погрузчики производительностью до 2000 мешков в 1 ч.

На цемент, отправляемый потребителю, выдается специальный паспорт, в котором указываются завод-изготовитель, название цемента и его марка, вес партии и ряд других сведений в соответствии с ГОСТ 22237—76.

д. Контроль производства цемента

Получать любой продукт, в том числе и цемент, на современных заводах можно только при строгом соблюдении всех технологических требований и правил и осуществлении производственного цикла при установленных оптимальных режимах работы всех механизмов и установок. Большое значение при этом имеет контроль производства, в процессе которого:

определяют качество исходных материалов и соответствие их свойств требованиям норм и технических условий;

выявляют свойства материалов и полуфабрикатов на всех стадиях производства и устанавливают их соответствие тем показателям, которые обеспечивают получение продукции требуемого качества;

наблюдают за работой приборов, механизмов и установок в заданных оптимальных режимах, обеспечивающих качественную переработку материалов при наилучших технико-экономических показателях;

определяют свойства получаемого цемента и их соответствие требованиям стандарта.

Контролировать производство нужно систематически на всех стадиях с помощью современных методов и приборов, обеспечивающих точность и возможность автоматизации контрольных операций. Быстрое вмешательство в ход производственных процессов позволяет устранять отклонения от заданных режимов и параметров и оптимизировать их.

Действенность производственного контроля зависит:

от правильного выбора мест отбора проб и определения технологических параметров (температура, влажность, подвижность смесей и т. д.);

от соответствия свойств пробы свойствам материала;

от периодичности отбора проб, их величины.

В настоящее время созданы способы автоматического отбора проб материалов в процессе их переработки. При этом частота операций отбора проб и величина последних зависит от степени однородности материалов, размера потока, гранулометрии (при кусковых материалах) и других условий.

Исходные материалы контролируют по химическому составу, содержанию $CaCO_3$ (титр) в известняке, влажности сырья.

В сырьевом отделении проверяют состав смесей, тонкость их измельчения, влажность, текучесть и однородность титра. При производстве цементов становится обычным также контроль содержания в сырьевых смесях CaO, SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3. Химический анализ клинкера и цемента производится по ГОСТ 5382—73.

Качество клинкера определяют часто по его объемной массе, которая при правильном составе сырьевой смеси и надлежащем обжиге во вращающейся печи (мокрый способ) колеблется обычно в пределах 1550—1650 г/л. Определяют также количество свободной окиси кальция, которое не должно превышать 1% для обычного клинкера и 0,2—0,3% для быстротвердеющего.

Контроль при помоле клинкера с добавками сводится к проверке соотношения по массе между клинкером, гипсом и другими компонентами, соответствия степени измельчения цемента нормативам, контролю температуры клинкера и получаемого продукта и к другим определениям. Цемент должен быть принят отделом технического контроля завода по ГОСТ 22236—76.

е. Охрана труда на цементных заводах

При большой насыщенности предприятий цементной промышленности сложными механизмами и установками по добыче и переработке сырья, обжигу сырьевых смесей и измельчению клинкера, перемещению, складированию и отгрузке огромных масс материалов, при наличии большого количества электродвигателей особое внимание должно уделяться при проектировании заводов и при их эксплуа-

тации созданию благоприятных и безопасных условий для работы трудящихся. Охрана труда должна осуществляться в полном соответствии с «Правилами по технике безопасности и производственной санитарии на предприятиях цементной промышленности».

Следует подчеркнуть, что поступающие на предприятия рабочие должны допускаться к работе только после обучения их безопасным приемам работы и инструктажа по технике безопасности. Ежеквартально надо проводить дополнительный инструктаж и ежегодно — повторное обучение по технике безопасности непосредственно на рабочем месте.

На действующих предприятиях необходимо оградить движущиеся части всех механизмов и двигателей, а также электроустановки, приямки, люки, площадки и т. п. Должны быть заземлены электродвигатели, а также разного вида электрическая аппаратура. Необходимо предусматривать соответствующие устройства и установки подъемно-транспортных механизмов для безопасного ведения ремонтных работ. Установку по сушке и помолу угля, трубопроводы, сепараторы, бункера для хранения пыли вследствие взрывоопасности надо оборудовать предохранительными клапанами. Установки по приготовлению угольной пыли должны работать под разрежением. Температура аэроугольной смеси при выходе из мельницы не должна превышать для тощих углей 100, подмосковных — 80, длиннопламенных и бурых — 70° С. Нельзя подсушивать пыль до влажности ниже гигроскопической.

Обслуживание дробилок, мельниц, печей, силосов, транспортирующих и погрузочно-разгрузочных механизмов должно осуществляться в соответствии с правилами безопасной работы у каждой установки.

Большое внимание следует уделять на предприятиях обеспыливанию воздуха и отходящих газов печей и сушильных установок с целью создания нормальных санитарно-гигиенических условий труда. В соответствии с санитарными нормами проектирования промышленных предприятий концентрация в воздухе помещений цементной и остальных видов пыли не должна превышать 0,04 мг/м³. Содержание в воздухе окиси углерода не допускается более 0,03, сероводорода — более 0,02 мг/м³. В воздухе, выбрасываемом в атмосферу, концентрация пыли не должна быть более 0,06 г/м³. При нормальной эксплуатации пылеочистных систем содержание пыли в выбрасываемом воздухе составляет 0,04—0,06 г/м³.

Для создания нормальных условий труда все помещения цементных заводов надо обеспечивать системами искусственной и естественной вентиляции. Этому в большой мере способствует герметизация тех мест, где происходит пылевыделение, а также отсос воздуха из бункеров, течек, дробильно-помольных механизмов, элеваторов и т. п. В зависимости от мощности и величины различных механизмов и интенсивности пылевыделения рекомендуются следующие объемы воздуха (м³/ч), отсасываемого от:

щековых и молотковых дробилок	4000—8000
элеваторов	1200—2700
бункеров	500—1000
мест перегрузки материалов	300—3500
упаковочных машин	5000

Воздух, отбираемый из цементных мельниц, очищают с помощью рукавных или электрофильтров. В том и другом случаях при значительной концентрации пыли в аспирируемом воздухе необходимо устанавливать перед ними циклоны. При этом важно не допускать просасывание через 1 м² ткани фильтров более 60—70 м³ воздуха в 1 ч. Для очистки воздуха, отсасываемого из камер сырьевых мельниц, обычно устанавливают циклон и электрофильтр, соединенные последовательно. Воздух из сепаратора мельниц и головок элеваторов для очистки пропускается через рукавный фильтр.

Отходящие газы цементных печей подвергаются очистке для предотвращения загрязнения воздушного бассейна и территории, окружающей завод. Для этого устанавливают электрофильтры. Если же отходящие газы содержат значительное количество пыли (более 25—30 г/м³), то их сначала пропускают через батарею циклонов.

Производственные процессы на цементных заводах сопровождаются шумом, возникающим при работе многих механизмов и характеризующимся зачастую высокой интенсивностью, превышающей допустимую норму (90 дБ). Особенно неблагоприятны в этом отношении условия работы персонала в помещениях молотковых дробилок, сырьевых и цементных мельниц, компрессоров, где уровень звукового давления достигает 95—105 дБ, а иногда и более. Поэтому необходимо осуществление мероприятий по снижению шума у рабочих мест. К их числу относятся такие, как применение демпфирующих прокладок между внутренней стенкой мельничных барабанов и бронефутеровочными плитами, замена в сырьевых шаровых мельницах стальных

плит резиновыми. При этом звуковое давление снижается на 5—12 дБ. Укрытие мельниц и дробилок шумоизолирующими кожухами, облицовка источников шума звукопоглощающими материалами также дает хороший эффект (снижение на 10—12 дБ).

ж. Экономика, пути повышения эффективности производства и качества продукции[1]

Как уже указывалось, выпуск цемента должен быть доведен в 1980 г. до 143—146 млн. т. Основные пути для решения этих задач следующие:

совершенствование структуры производства;

рост производительности труда на 24—26% для получения за этот счет примерно 90% общего прироста продукции;

более эффективное использование сырья, топлива, электрической энергии, а также производственных мощностей и основных фондов, повышение рентабельности предприятий.

Для этого необходимо создавать и внедрять принципиально новые орудия труда и технологические процессы, превосходящие по своим технико-экономическим показателям лучшие отечественные и мировые достижения. «Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы», утвержденные XXV съездом КПСС, предусматривают также необходимость в десятом пятилетии повышения эффективности производства цемента со снижением норм расхода электрической и тепловой энергии на 5—6% и улучшением качества продукции.

Общественная производительность труда определяется затратами как живого труда на данном предприятии, так и овеществленного в материалах, машинах, зданиях и сооружениях, используемых при производстве той или иной продукции. Обобщающим показателем общественной производительности труда является себестоимость продукции. На лучших предприятиях страны она составляет 8—10 руб. за 1 т цемента. При этом годовая выработка на одного рабочего достигает 3000 т при затратах труда менее 1 чел.-ч/т. По этому показателю передовые заводы стоят на уровне лучших достижений мировой техники.

Такой большой подъем производительности труда, общей эффективности производства и качества цемента достигается комплексом организационно-технических мероприятий, направленных на модернизацию оборудования и перевооружение предприятий новой высокопроизводительной техникой. При этом основное внимание уделяется увеличению выпуска цемента за счет реконструкции и расширения действующих заводов. Сооружение новых предприятий предусматривается преимущественно в районах, где нет цементных заводов. Это должно способствовать ликвидации перевозок цемента на большие расстояния.

[1] Раздел написан А. В. Волженским.

Новые предприятия строятся с годовой мощностью 2,4—3,6 млн. т и более. Такая концентрация производства способствует большому повышению эффективности производства.

Структура средней себестоимости цемента в 1977 г. слагалась из следующих элементов (%):

Основные и вспомогательные материалы	23,6
Топливо	22,3
Электроэнергия	12,3
Зарплата с начислениями	13,4
Амортизация	16,6
Прочие расходы	11,8

Анализ структуры себестоимости, проведенный В. А. Пьячёвым, приводит к выводу, что для дальнейшего снижения себестоимости цемента необходимо принять все меры, обеспечивающие экономию прошлого труда наряду с сокращением и живого труда. В первую очередь это может быть достигнуто за счет резкого сокращения расхода топлива, в частности благодаря широкому внедрению сухого способа производства цемента, а также более полного использования тепла отходящих газов печей. Значительные возможности в снижении себестоимости имеются в дальнейшей рационализации использования основных и вспомогательных материлов. Здесь целесообразно и широкое применение вместо природного сырья различных дешевых промышленных отходов (шлаков, зол, нефелинового шлама и т. п.) и внедрение мельниц самоизмельчения, сокращающих расход электроэнергии и мелющих тел.

Особое внимание должно быть уделено мероприятиям по резкому сокращению потерь исходного сырья и цемента на всех стадиях производства. Требуется дальнейшее совершенствование методов и устройств для пылеулавливания и оснащение последними всех пылевыделяющих установок.

Необходимость особого внимания этой проблеме подчеркнута в решениях XXV съезда КПСС и диктуется причинами социального и экономического порядка. Она не-

посредственно связана со здоровьем людей и охраной окружающей среды от пылегазовых выбросов в атмосферу. Экономическую сторону проблемы хорошо иллюстрируют следующие данные А. Я. Овчаренко [30].

Ущерб, обусловленный безвозвратным уносом сырья и готового продукта с отходящими газами и аспирационным воздухом, а также отсутствием утилизации уловленной пыли, оценивается примерно в 17—18 млн. руб. в год, или в среднем 15 коп. на 1 т цемента. Ущерб, вызываемый отрицательным действием пылевого фактора на основные фонды предприятия (сверхнормативная замена оборудования вследствие его ускоренного износа, дополнительный его ремонт, потери производства вследствие более частого выхода оборудования из работы и др.), оценивается приблизительно в 20—25 коп. на 1 т цемента. Потери вследствие неудовлетворительных условий труда и загрязнения воздушной среды на предприятиях (повышенная заболеваемость, снижение производительности труда и эффективности использования оборудования, текучесть кадров и др.) определяются в размере 30—35 коп. на 1 т. Таким образом, суммарный ущерб, вызываемый пылегазовыми выбросами, достигает 0,65—0,75 руб. на 1 т цемента. В целом по цементной промышленности это составляет около 100 млн. руб. в год (или 6—7% общих издержек на его изготовление). Но загрязнение атмосферы наносит ущерб в размере примерно 2 руб. на 1 т и сопряженным отраслям, а не только цементным заводам.

Приведенные данные в полной мере подчеркивают важность проблемы организации на предприятиях тщательной очистки всех пылегазовых выбросов в атмосферу. Можно также отметить, что фондоотдача обеспыливающих аппаратов приблизительно в два раза выше соответствующего показателя основных фондов производства.

Эффективность труда рабочих основного производства цемента значительно снижается в связи с наличием большого числа обслуживающего персонала, связанного с выполнением погрузочно-разгрузочных и ремонтных работ, а также с контролем производства. Уменьшению этих диспропорций служит комплексная механизация и автоматизация производственных процессов и их контроля.

Большому увеличению производительности труда и улучшению качества продукции способствует организация на предприятиях автоматических систем управления (АСУ) с применением электронно-вычислительных машин (ЭВМ). Последние обеспечивают получение, переработку и хранение больших объемов информации о производственной деятельности предприятия, выработку оптимальных управляющих воздействий и передачу их в виде рекомендаций соответствующим операторам. На предприятиях находят также применение автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУТП) и производством (АСУП).

Работы по автоматизации предприятий промышленности строительных материалов выполняет всесоюзное научно-производственное объединение Союзавтоматстром. В 1972 г. на Себряковском цементном заводе была введена в эксплуатацию АСУ «Цемент-1», обеспечивающая как управление технологическими процессами (переработка сырья, обжиг клинкера и его помол), так учет и сбыт готовой продукции. Управление всеми этими функциями осуществляется с центрального поста, оснащенного вычислительной машиной (ЭВМ) [10]. В течение нескольких лет эксплуатации АСУ «Цемент-1» показала высокую работоспособность и надежность, коэффициент функционирования ее составил 0,9—0,95. Годовой экономический эффект от ее эксплуатации составляет 600 тыс. руб.

На основе опыта работы АСУ «Цемент-1» созданы АСУТП и на других предприятиях (Чимкентском, Липецком, Ново-Карагандинском, Ново-Спасском и других цементных заводах). Структура АСУ «Цемент-1» включает следующие подсистемы:

оперативного управления участком приготовления сырьевой смеси оптимального состава по технологическому или экономическому критерию;

контроля и управления процессом обжига клинкера с расчетом оптимальных затрат тепла; подсистема управления подачей топлива в печь, а также тягой и подачей сырья в печь;

контроля и управления помолом цемента;

управления отделениями помола и отгрузки цемента с выдачей оптимальных решений по отгрузке;

автоматизации обработки нарядов на выдачу продукции и документов текущего планирования сбыта, потребности в железнодорожных вагонах, учета отгруженного материала.

В структуре АСУ предусмотрены центральный пост управления, оснащенный УВМ «Тбилиси-1», и посты управления отделениями. На некоторых постах установлены выносные пульты ручного ввода (ПРВ) для получения информации о состоянии цементных мельниц и силосов.

На цеховых постах отделений обжига и помола цемента предусмотрены устройства связи УВМ с объектами (УСО), с помощью которых информация от датчиков технологических параметров преобразуется из аналоговой формы в цифровую и передается в процессор системы, а исполнительные команды преобразуются во время-импульсные, число-импульсные или релейные сигналы, посылаемые на регулирующие органы объекта. На центральном посту предусмотрено представление информации оператору с помощью печатающих, графических и оптических устройств. Предусмотрены также диспетчерская связь и телевидение, дополняющие набор информационных каналов АСУ.

Производительность труда на предприятиях решающим образом зависит от правильного сочетания моральных и материальных стимулов труда, научной его организации (НОТ), а также от организации социалистического соревнования за экономное расходование материалов, топлива, энергии, за безупречное обслуживание механизмов и высокое качество продукции.

В организации этой важной стороны деятельности предприятий, в разработке рациональных мероприятий по планированию производства и экономическому стимулированию трудящихся большую роль должен выполнять инженерно-технический персонал.

В последние годы на предприятиях страны широко распространяется практика организации комплексных систем управления качеством продукции, а также составления планов технико-экономического и социального развития коллективов. В них ставятся на разрешение к заданным срокам проблемы дальнейшего значительного повышения эффективности общественного производства, качества продукции, культурного и материального уровня жизни рабочих и служащих и улучшения их бытовых условий. Планы технико-экономического и социального развития составляются руководством и общественными организациями предприятий с самым широким привлечением всех членов коллективов. В планах предусматривается повышение технического и общеобразовательного уровня рабочих, инженерно-технического персонала и служащих, что непосредственно благоприятно отражается на производительности их труда. В планах уделяется большое внимание задачам научной организации труда (НОТ), комплексной механизации и автоматизации производственных процессов, мероприятиям по охране труда и улучшению условий труда, промышленной санитарии и эстетики. В планы включаются мероприятия, связанные с улучшением жилищных и бытовых условий трудящихся (строительство жилых домов, яслей, клубов, физкультурных и санаторно-курортных комплексов и т. п.).

Важно подчеркнуть, что мероприятия по планам технико-экономического и социального развития коллективов предприятий осуществляются преимущественно за счет фондов, образуемых в соответствии с новой системой планирования и экономического стимулирования.

В повышение эффективности производства и применения цементов в строительстве призвана внести свой большой вклад наука. В частности, должны быть продолжены исследования таких важнейших проблем, как разработка составов и технологии:

цементов, обеспечивающих интенсивное твердение бетонов и достижение ими требуемой прочности при обычных температурах в течение 8—24 ч и возможность извлечения изделий из форм через 3—4 ч;

цементов с пределом прочности при растяжении и изгибе, приближающейся к пределу прочности при сжатии;

специальных быстротвердеющих цементов и, в частности, высокопрочных марок 800—1000 и более, быстротвердеющих при отрицательных температурах; трещиностойких; кислотостойких.

Некоторые из поставленных задач можно решить, по-видимому, сочетанием портландцементов с органическими и кремнийорганическими полимерами.

Современное производство цементов характеризуется большой капиталоемкостью, необходимостью возведения больших зданий и сооружений, а также высокой потребностью в металле, высокой энергоемкостью и малой интенсивностью тепловых процессов в установках для обжига. Так, капиталовложения при организации современных предприятий достигают примерно 40 руб. на 1 т годовой мощности. На 1 т получаемого по мокрому способу во вращающихся печах клинкеров в течение 1 ч приходится 42—45 т массы печи. Приведенные показатели свидетельствуют о необходимости приложения больших усилий для резкого уменьшения затрат на эти составляющие общественного труда в себестоимости цемента. Поэтому неотложной задачей является создание принципиально новых технологий и высокопроизводительных малогабаритных установок по обжигу и помолу клинкера и сырья с резкой интенсификацией процессов клинкерообразования и измельчения, обжиг сырьевых смесей в топках циклонного типа, радиационно-химическим способом и т. п.

Глава X

ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ЕГО СВОЙСТВА

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕМЕНТА С ВОДОЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НОВООБРАЗОВАНИЙ

Взаимодействие портландцемента с водой приводит к образованию новых гидратных веществ, обусловливающих схватывание и твердение теста, растворной или бетонной смеси. Состав новообразований зависит от химического и минералогического состава цементов, а также от ряда других факторов и в первую очередь от температуры, при которой взаимодействуют компоненты.

Как известно, клинкерная часть обыкновенного портландцемента содержит следующие фазы (%):

Алит (C_3S с небольшим содержанием Al_2O_3, MgO и др.)	45—60
Белит (C_2S с небольшим содержанием Al_2O_3, Fe_2O_3 и др.)	10—30
Трехкальциевый алюминат C_3A (отчасти $12CaO \cdot 7Al_2O_3$)	5—12
C_4AF (алюмоферритная фаза)	10—20
Стекловидная фаза	5—15
CaO свободная	до 0,5—1
MgO свободная и в других фазах	1—5
$Na_2O + K_2O$ в щелочесодержащих фазах	до 0,3—1

Чтобы получить представление о взаимодействии портландцемента сложного состава с водой, целесообразно вначале рассмотреть реакции отдельных клинкерных компонентов с водой, а затем комплекс процессов, связанных с возникновением новых соединений в смеси цемента с водой.

C_3S, присутствующий в клинкере в виде твердого раствора с небольшим количеством MgO, Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 и др., называемый алитом, при взаимодействии с водой дает гидросиликаты кальция разного состава в зависимости от температуры среды и концентрации гидрата окиси кальция в жидкой фазе. В начальной стадии его взаимодействия с водой образуется C_3SH_n (первичный гидросиликат), который подвергается быстрому гидролизу с образованием соединений с меньшим отношением C/S (вторичные и третичные гидросиликаты).

Гидросиликаты кальция, образующиеся при обычной и повышенных (до 100° С) температурах, характеризуются очень слабой степенью кристаллизации и обозначаются, по Тейлору[1], общей формулой C—S—H. В соответствии с их гелевидной структурой их называют также гелевой фазой.

При обычных температурах и концентрациях $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе от 0,05 до 1—1,1 г/л (в расчете на CaO) дальнейшее взаимодействие C_3S с водой приводит к образованию гидросиликатов кальция переменного состава $(0{,}8—1{,}5)\ CaO \cdot SiO_2 \cdot (1—2{,}5)\ H_2O$. Чем меньше концентрация CaO в окружающем водном растворе, тем меньше основность образующегося гидросиликата. Этот гидросиликат, по Тейлору, обозначают формулой C—S—H (I), а по Боггу, — CSH (B).

При концентрациях $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе, соответствующих полному насыщению и даже пересыщению, особенно при пониженных температурах, когда растворимость гидрата окиси кальция возрастает (например, до 1,25 г/л CaO при 10° С), C_3S гидратируется с образованием метастабильного, но с более высокой степенью закристаллизованности гидросиликата кальция состава $(1{,}5—2)\ CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. По Тейлору он обозначается формулой C—S—H (II), а по Боггу, — C_2SH_2. Однако повышение температуры твердеющей смеси до 30—50° С, а также наличие в жидкой фазе щелочей, уменьшающих в ней концентрацию $Ca(OH)_2$, способствуют образованию в цементном тесте преимущественно гидросиликата кальция состава $3CaO \cdot 2SiO \cdot 3H_2O$ ($C_3S_2H_3$), относящегося, по Тейлору, к группе C—S—H (I) или, по Боггу, к CSH (B).

К этой группе примыкает отличающийся от них тоберморит $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$, образующийся в определенных условиях при автоклавной обработке паром силикатов кальция и известково-кремнеземистых смесей. Тоберморит характеризуется хорошо оформленными кристаллами с базальными межплоскостными расстояниями 14; 11,3 и 9,4 Å. Тоберморит 11,3 Å можно получить нагреванием тоберморита 14 Å при 60°С и выше. При нагревании до 300° С образуется тоберморит 9,4 Å.

Если исходить из того, что в твердеющем цементе преимущественно образуется $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, то ход

[1] В настоящее время в мировой литературе установились две системы сокращенного обозначения состава гидросиликатов: по Тейлору и по Боггу; далее в учебнике обозначения даются параллельно.

реакции C_3S с водой можно представить следующей схемой:

$$2(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O = 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2.$$

Мы видим, что при этой реакции выделяется значительное количество гидрата окиси кальция.

C_3S и C_2S — соли ортокремневой кислоты H_4SiO_4, в которой радикал $(SiO_4)^{4-}$ является тетраэдром с атомом кремния в центре и атомами кислорода в его четырех вершинах. Связи атомов кремния и кислорода $\equiv Si—O—Si \equiv$ называются силоксановыми. Они являются ковалентными со значительной полярностью и характеризуются высокой устойчивостью. Радикалы $(SiO_4)^{4-}$ отличаются способностью к конденсации (полимеризации) через атомы кислорода с образованием более сложных силикатных анионов $(Si_2O_7)^{6-}$, $(Si_3O_{10})^{8-}$, полисиликатов со значительным числом кремний-кислородных тетраэдров. Полисиликаты представляются в виде одинарных и двойных цепочек, колец и комплексов других конфигураций. Усложнение анионов начинается вслед за гидратацией C_3S и C_2S и образованием гелевой фазы C—S—H, в которой со временем обнаруживается смесь анионов разной степени конденсации. Так, Ленц в C_3S, твердевшем в течение 2,7 лет, установил наличие как относительно простых анионов (моно-, ди- и трисиликатов) в количестве до 35%, так и полисиликатов — более 50%.

Атомы кремния в тетраэдрах могут замещаться атомами алюминия, причем получаются смешанные анионы с наличием в них алюминийзамещенных тетраэдров $(AlO_4)^{5-}$. Отрицательными валентностями анионы связываются с катионами, в частности с ионами кальция, магния и др.

Гидросиликаты кальция группы CSH (B) [C—S—H (I), по Тейлору] имеют слоистую кристаллическую структуру и могут содержать разное количество молекул H_2O (2,5; 1; 0,5). Вода эта размещается между слоями кристаллической решетки. Она может испаряться из межплоскостного пространства и вновь внедряться в него, что сопровождается уменьшением (усадкой) и увеличением (набуханием) кристаллической решетки. Кристаллы с 2—2,5 молекулами воды устойчивы при обычных и несколько повышенных температурах; выдерживание же их при температуре около 100° С снижает содержание гидратной воды до 1, а при 250° С — до 0,5 молекулы. При 450—550° С наступает полное обезвоживание без перестройки кристаллической решетки, а при 700—800° С образуется β-волластонит, при этом наблюдаются перестройка решетки и значительная усадка. Гидросиликаты кальция, обозначаемые, по Тейлору, C—S—H (I) и C—S—H (II) или, по Боггу, (CSH (B) и C_2SH_2, в связи со слабой закристаллизованностью их частичек, как уже отмечалось, называют гелевой фазой или просто «гелем» с общим обозначением C—S—H.

Гидросиликаты группы CSH (B) [C—S—H (I)] образуются в виде тончайших лепестков толщиной 20—30 Å (два-трimолекулярных слоя), шириной 400-550 Å при средней длине около 1 мкм. Удельная поверхность частиц новообразований толщиной в два слоя теоретически достигает 376, а при толщине в три слоя — 252 м²/г.

При этом по многим данным новообразования, особенно те, состав которых характеризуется повышенной основностью (отношение C/S более 1,3), имеют склонность свертываться в рулон, образуя как бы волокно с внутренней полостью. В ней размещаются молекулы воды, удерживаемые адсорбционными силами разной интенсивности в зависимости от места расположения: на внешних или внутренних поверхностях волокна. В условиях вакуума или при нагревании вода из этих полостей постепенно испаряется. С бо́льшим трудом удаляются те молекулы воды, которые входят в состав кристаллов и размещаются между слоями решетки. Как уже отмечалось, испарение воды, адсорбированной и находящейся в кристаллической решетке, сопровождается усадкой системы, увлажнение же сопровождается набуханием. Эти соединения разлагаются содержащейся в воздухе углекислотой.

Систематическая обработка гидросиликатов CSH (B) и C_2SH_2 водой приводит к их полному разложению с выщелачиванием $Ca(OH)_2$, причем в твердой фазе в рыхлом виде остается водный кремнезем. Гидратация трехкальциевого силиката при повышенных температурах (50—100° С) приводит к образованию тех же гидросиликатов кальция типа CSH (B) и отчати C_2SH_2 [или C—S—H (I) и C—S—H (II), по Тейлору]. Эти же гидросиликаты при соответствующих концентрациях $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе образуются и при взаимодействии β-двухкальциевого силиката (белита) с водой. В этом случае параллельно с гелевидными гидросиликатами выделяется $Ca(OH)_2$, но в значительно меньшем количестве, чем при гидратации C_3S.

По исследованиям О. П. Мчедлова-Петросяна, на рис. 37,*а* даны электронно-микроскопические снимки портландцемент-

Рис. 37. Структурообразование твердеющего портландцемента, $В/Ц = 0,25$

а — электронно-микроскопические снимки (×7000); *б* — схема твердения

ного теста, выполненные в разные сроки твердения (от 4 мин до 3 сут). На рис. 37, *б* представлена схема роста пластической прочности теста и прочности при сжатии камня в те же сроки со схематическим изображением меняющейся во времени структуры. Тесто изготовлено при $В/Ц = 0,25$. Из рис. 37 видно, что уже к 8—12 ч наблюдается заполнение пространства между зернами цемента новообразованиями. Одновременно к 12—18 ч отмечается значительный рост пластической прочности теста (см. кривую), а к 3 сут — и прочности камня до 50 МПа.

В последние десятилетия все большее значение приобретает тепловлажностная обработка бетонных изделий на основе цемента и извести в автоклавах при температурах 174,5—200° С и более. При этом цементы и известь применяют обычно в смеси с тонкомолотым кварцевым песком и другими дисперсными кремнеземистыми материалами [примерный состав смесей — вяжущее: песок = (70 : 30) — (50 : 50)%]. В связи с этим целесообразно рассмотреть соединения, образующиеся при гидратации C_3S и C_2S чистых и в смеси с SiO_2 (в виде кварца) при температурах 174,5—200° С и при соответствующих давлениях насыщенного пара 0,9—1,2 МПа, применяемых обычно на заводах.

По современным данным, гидратация C_3S при 175—200° С приводит к образованию смеси $Ca(OH)_2$, C_2SH_2, C_2SH (A) [(1,8—2,4) $CaO \cdot SiO_2 \cdot$ (1—1,25) H_2O] и трехкальциевого гидросиликата $C_3SH_{1,5}$ с преимущественным содержанием того или иного гидросиликата в зависимости от температуры и длительности тепловлажностной обработки, а также от других факторов.

β-двухкальциевый силикат при температурах до 160° С в процессе гидратации дает C_2SH_2, который при более высоких температурах переходит в C_2SH **(А)**, по Тейлору, — в $C_2S\alpha$-гидрат.

В смесях C_3S и C_2S с кварцевым порошком указанных составов при тепловлажностной обработке в течение 8—10 ч при 174,5—200° С образуется CSH (B), а при малых количествах песка — и C_2SH (A). Эти же соединия возникают и при паровой обработке в автоклавах смесей гидрата окиси кальция с кварцевым порошком и другими кремнеземистыми материалами. Характерно, что при смесях с высоким содержанием CaO возникает $C_2S\alpha$-гидрат, по Тейлору [C_2SH (A), по Боггу], а с пониженным — C—S—H (I) и C—*S*—*H* (II) [по Боггу, CSH (B) и C_2SH_2].

Важно отметить, что образование низкоосновных гидросиликатов кальция приводит к повышенной прочности це-

ментного камня. При возникновении же высокоосновных соединений ($C_2S\alpha$-гидрат) прочность достигается значительно меньшая.

По ряду исследований это явление предположительно объясняется степенью конденсации кремнийкислородных анионов. Повышенное содержание анионов с высокой степенью конденсации в единице объема цементного камня сопровождается обогащением системы при прочих равных условиях силоксановыми группами с прочными ковалентными связями, создающими предпосылки к развитию высокой прочности.

В составе низкоосновных гидросиликатов кальция превалируют анионы с высокой степенью конденсации (полимеризации), что предопределяет повышенные их связующие свойства. Высокоосновные гидросиликаты содержат преимущественно относительно слабые кальций-кислородные ионные связи, которые не в состоянии полностью компенсировать убыль из системы ковалентных связей.

По данным немногих исследований, на скорость и степень конденсации, а также на конфигурацию кремнийкислородных анионов, а следовательно, на прочность и другие свойства цементного камня активно могут влиять некоторые добавки. Так, положительное влияние хлористого кальция и др. находит объяснение в их воздействии, в частности, на степень конденсации анионов при взаимодействии C_3S и C_2S с водой.

Эти явления требуют дальнейшего обстоятельного изучения, в частности, с помощью молибдатного, хроматографического и других методов для идентификации кремневых кислот с разной степенью конденсации анионов в твердеющих цементах.

Гидросиликаты группы CSH (B) при повышенных температурах (150—200° С) имеют вид пластинок толщиной до 10—20 мономолекулярных слоев, что обусловливает резкое уменьшение удельной поверхности новообразований по сравнению с поверхностью тех же фаз, но возникающими при обычных температурах в виде лепестков толщиной в два-три молекулярных слоя. В большой мере возрастает степень закристаллизованности новообразований, появляющихся при температурах 174,5—200° С и более.

Трехкальциевый алюминат C_3A при гидратации в условиях обычных температур вначале дает метастабильное гексагональное пластинчатое соединение $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (10—12)\ H_2O$. Однако предполагают, что вещество этого состава представляет собой смесь двухкальциевого и четырехкальциевого гидроалюминатов в эквимолярном отношении. Эта фаза при относительно низких температурах и пониженной влажности среды теряет часть гидратной воды (до 10—8 H_2O). Содержание ее при 105° С снижается до 6—8 H_2O. При концентрациях $Ca(OH)_2$ в водной среде выше 1,08 г/л (а по другим данным выше 0,9 г/л) по CaO указанная фаза постепенно переходит в $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$. Четырехкальциевый гидроалюминат может образовываться и с 19 H_2O, но уже в среде с относительной влажностью около 80% содержание гидратной воды снижается до 13 H_2O, что сопровождается усадкой.

При температурах выше 25° С гексагональная пластинчатая фаза C_3AH_{12} способна переходить в кубический $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, устойчивый при 105° С и превращающийся в $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O$ при 275° С и выше. $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ при концентрациях CaO в растворе менее 0,25—0,35 г/л и при температуре около 20° С разлагается с образованием $Ca(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ (гиббсит). При водотепловой обработке в автоклавах C_3A переходит в $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, являясь устойчивым до 215° С.

По данным Ю. М. Бутта и Л. Н. Рашковича, при автоклавной обработке (174,5 — 200° С) смесей трехкальциевого алюмината с молотым кварцем (например, 1 : 1 по массе) или другими кремнеземистыми материалами образуются алюминийзамещенный тоберморит и гидрогранаты с общей формулой $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6—2x)\ H_2O$. Обычно x равен 0,3—0,5. У чистого C_3A после такой автоклавной обработки прочность падает до нуля, а в смеси с кремнеземом становится высокой.

Трехкальциевый алюминат при наличии воды и сульфата кальция в виде двуводного гипса или других его модификаций, гидратируясь при обычных температурах, образует комплексные соединения, называемые гидросульфоалюминатами кальция.

Трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция $[3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30—32)\ H_2O]$ образуется в насыщенном водном растворе гидрата окиси кальция и гипса по схеме

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 25H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O.$$

Встречающийся в природе минерал такого же состава называется эттрингитом.

При пониженных концентрациях $Ca(OH)_2$ и сульфата кальция возникает преимущественно односульфатная форма $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Она часто образует твер-

дый раствор с $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$, который можно также представить формулой $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$. Трехсульфатная форма в водных растворах с содержанием окиси кальция меньше 0,027 г/л неустойчива. В пределах 70—110° С она вначале дегидратируется, пока количество воды не составит $8—10H_2O$, а затем разлагается с образованием односульфатной формы и гипса.

Обе формы гидросульфоалюмината кальция разлагаются также и при автоклавной обработке (175—200° С) с образованием C_3AH_6 и полуводного гипса и ангидрита. Трехсульфатная форма разлагается растворами сульфата магния и щелочных карбонатов, но устойчива против действия растворов хлористых натрия и кальция. Плотность трехсульфатной формы 1,73 г/см³ (при 25° С), а односульфатной — 1,95 г/см³ (при 20° С). Первая образуется часто в виде игольчатых кристаллов, а вторая — в виде гексагональных пластинок.

Образование трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция в затвердевших растворах и бетонах, изготовленных на основе портландцемента, сопровождается обычно сильными напряжениями и деформациями, приводящими к снижению прочности или даже к разрушению изделий и конструкций. Это объясняется тем, что при ее появлении объем твердой фазы увеличивается более чем в 7,5 раза по сравнению с объемом исходного алюмината C_3A.

Трехкальциевый алюминат при длительном взаимодействии в водной среде с силикатом кальция и особенно с активными формами кремнезема способен давать гидросиликоалюминаты кальция состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 12H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSiO_3 \cdot 31H_2O$.

Гидрокарбоалюминаты кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 31H_2O$ образуются под воздействием углекислоты воздуха, а также карбоната кальция на продукты гидратации портландцемента. Возможно также взаимодействие алюмината кальция в водной среде с хлористым кальцием с образованием гидрохлоралюмината кальция состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$.

Все перечисленные комплексные соединения — силико-, карбо- и хлоралюминат — по структуре и составу подобны гидросульфоалюминатам кальция соответственно одно- или трехсульфатной формы. Они кристаллизуются в виде гексагональных пластинок, игл или сферолитов.

А л ю м о ф е р р и т н а я ф а з а, представленная в обыкновенных портландцементах четырехкальциевым алюмоферритом, соответствующим формуле $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, взаимодействует с водой по реакции

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 7H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O.$$

Но в водной среде со значительным содержанием $Ca(OH)_2$ однокальциевый гидроферрит переходит в четырехкальциевый:

$$CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O + 3Ca(OH)_2 + 10H_2O = 4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O.$$

Это соединение во многом подобно соответствующему алюминату кальция.

В целитовых и ферритовых цементах может присутствовать двухкальциевый феррит, который при гидратации дает двухкальциевый гидроферрит $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Это соединение в растворах $Ca(OH)_2$ переходит в $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$, а по некоторым данным — в $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$. Следует подчеркнуть, что трех- и четырехкальциевые гидроалюминаты и гидроферриты тех же составов при одновременном образовании дают твердые растворы с общими формулами $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 6H_2O$ и $4CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 13H_2O$.

Гидроферриты кальция подобно гидроалюминатам кальция образуют комплексное соединение с гипсом, хлористым кальцием и др. В частности, известны гидросульфоферриты кальция $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30—32)H_2O$ и $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Обычно все эти комплексные алюминатные и ферритовые соединения с 30—32 молекулами воды при 70—110° С дегидратируются до тех пор, пока количество воды не снизится до $8—10H_2O$, и затем разлагаются до односульфатной формы.

По данным Ю. М. Бутта и Л. Н. Рашковича, при тепловлажностной обработке в автоклаве при 175—200° С в течение 8—10 ч C_4AF в смеси с кварцевым порошком энергично связывает кремнезем с образованием гидрогранатов $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot xSiO_2 \cdot (6—2x)H_2O$, а также алюминийзамещенного гидросиликата типа CSH (B). Подобное же явление наблюдается и при тепловлажностной обработке C_2F. Автоклавная обработка этих минералов с кремнеземом даже в смесях 1 : 1 не приводит к снижению высокой прочности образцов.

При взаимодействии стекла с водой обычно образуются твердые растворы C_3AH_6 и C_3FH_6, а также гидрогранаты, особенно при температурах автоклавной обработки.

Свободная окись кальция, присутствующая иногда в цементах в количестве до 0,5—1%, при обычных темпера-

турах гидратируется относительно медленно. При повышенном содержании свободной CaO в клинкере (более 1%) она может взаимодействовать с водой уже в затвердевшей массе, вызывая неравномерное изменение объема, сопровождающееся образованием трещин и подобных им дефектов.

Небольшое количество окиси магния в цементах входит в состав алита и стекла, а также присутствует в виде периклаза MgO, очень медленно взаимодействующего с водой с образованием $Mg(OH)_2$. Гидратация свободной MgO, как и CaO, сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы (по сравнению с исходным), что приводит к большим напряжениям в затвердевшем камне или бетоне.

Щелочи $Na_2O + K_2O$, содержащиеся преимущественно в алюминатах, алюмоферритах и стекле, при взаимодействии с водой растворяются в ней с образованием NaOH и KOH. В присутствии $CaSO_4$ щелочи реагируют с ним, образуя Na_2SO_4 и $Ca(OH)_2$. Щелочи натрия и калия, снижая концентрацию $Ca(OH)_2$ в водной среде, косвенно влияют на состав возникающих гидросиликатов кальция. Обычно концентрация щелочей в водном растворе цементного теста не превышает 1%.

Двуводный гипс вводится в портландцемент при помоле для регулирования сроков его схватывания и некоторых других свойств. При этом он переходит иногда в полугидрат или растворимый ангидрит, которые в присутствии воды образуют двугидрат. Гипс, содержащийся в цементе, смешанном с водой, принимает участие в сложных реакциях с силикатными, алюминатными и железистыми фазами клинкера с образованием описанных выше комплексных соединений.

Взаимодействие портландцемента с водой практически начинается немедленно с гидратации и гидролиза отдельных составляющих его минералов и фаз. В первую очередь реагирует с водой C_3A с образованием смеси гидроалюминатов общего состава C_3AH_{10-12}, а затем C_4AF.

Несколько медленнее гидратируется и гидролизуется C_3S, который способствует насыщению водной среды гидратом окиси кальция. Белит реагирует с водой резко замедленно. Одновременно проходят сложные вторичные реакции. При некоторых из них образуются трехсульфатные формы гидросульфоалюмината и гидросульфоферрита кальция. Появление этих соединений, по-видимому, в виде твердых растворов обусловливается высокой концентрацией $Ca(OH)_2$ и $CaSO_4$ в растворе. Гидросульфоалюминаты общего состава $C_3(A, F) \cdot 3CaSO_4 \cdot (30-32)H_2O$ вследствие малой растворимости образуют твердую фазу из частичек высокой дисперсности, часто не различаемых в оптическом микроскопе. В дальнейшем вследствие уменьшения количества гипса в системе трехсульфатная фаза постепенно переходит в односульфатную с одновременным образованием сложных твердых растворов, включающих $C_3(A, F) \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ и $C_4(A, F) \cdot 13H_2O$. При доступе CO_2, содержащейся в воздухе, возможно образование $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$.

Как уже отмечалось ранее, при гидратации C_3S и C_2S вначале образуются C_2SH_2 и $Ca(OH)_2$. В последующем C_2SH_2 переходит в $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ [группа CSH (B)].

При повышенных температурах твердения портландцемента до 100° С в основном образуются те же соединения, что и при обычных температурах.

При автоклавной обработке бетонов на смесях цемента с кремнеземистыми материалами образуются гидросиликаты кальция, по Боггу, типа CSH(B) [по Тейлору, C—S—H (I)] с повышенной степенью закристаллизованности. Кроме того, в этих условиях алюминаты кальция и алюмоферритная фаза, взаимодействуя с кремнеземом, дают гидрогранаты, общая формула которых $C_3(A, F) \cdot S_x \cdot H_{6-2x}$, при $x = 1-3$.

Сульфоалюминаты и сульфоферриты в автоклаве разлагаются с образованием гидрогранатов, полуводного гипса и ангидрита.

Обращает на себя внимание и то важное обстоятельство, что взаимодействие портландцемента с водой вначале приводит к возникновению соединений с повышенным содержанием в них гидратной воды, как $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ и др. Но с течением времени твердения последние постепенно начинают разлагаться и переходить в менее обводненные гидраты и, в частности, в $C_3S_2H_3$, C_3AH_6, а эттрингит преобразовывается в односульфатную форму $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Таким образом идет процесс обратного перехода воды из твердой фазы в жидкую, сопровождаемого новым перераспределением ее между новообразованиями с поглощением при этом тепла и изменением абсолютных объемов фаз.

Твердение цемента при повышенных температурах также приводит к образованию гидратов с пониженным содержанием воды в отдельных соединениях, что увеличивает пористость микроструктур цементного камня.

При взаимодействии портландцемента с водой при обычных и повышенных температурах (до 100°С) новообразования (особенно гидросиликаты кальция) возникают в виде чрезвычайно дисперсных полукристаллических частичек. Относятся они к гелевидным фазам. Их можно обнаружить лишь с помощью рентгеноструктурного анализа и электронного микроскопа. В оптическом микроскопе они неразличимы. Лишь кристаллы гидрата окиси кальция и гидросульфоалюмината кальция при твердении цемента достигают значительных размеров (более 0,5 мкм), становясь видимыми в обыкновенном микроскопе. Автоклавная обработка, особенно длительная по времени и при повышенных температурах, способствует резкому увеличению размеров частичек новообразований. Такие частички становятся различимыми в оптическом микроскопе.

По данным Хедина, при гидратации клинкерных минералов и их смесей образуются вещества со структурой частичек следующих пяти основных типов:

призматические или игольчатые кристаллы;
гексагональные пластинки;
кристаллы, образующие гранулы;
деформированные пластинки, таблетки или чешуйки;
аморфные массы.

В свою очередь, первый тип включает три группы призматических и игольчатых кристаллов. Так, C_2SH_n, образующийся при гидратации силиката кальция в концентрированных растворах гидроокиси кальция, имеет форму мелких иглобразных кристаллов. Иглы ветвятся, образуя дендритообразную структуру и создавая постепенно плотную оболочку вокруг исходных частичек вяжущего. В последующем с утолщением оболочек частички объединяются в непрерывную высокопрочную структуру. Таким образом, C_2SH_n способствует достижению высокой прочности твердеющей системы.

Представителем второй группы призматических кристаллов первого типа является эттрингит, образующийся из алюминатов кальция при высоких концентрациях в окружающей водной среде гидроокиси кальция и гипса. При большом содержании в растворе алюминатов он возникает в виде коротких игл, не склонных к образованию дендритных структур и плотных оболочек вокруг зерен. Поэтому образование эттрингита не приводит к упрочнению системы. В случае медленной кристаллизации эттрингита из слабоконцентрированных растворов образуются длинные призматические кристаллы, растущие от поверхности частиц вяжущих, создавая между ними перемычки и отталкивая их друг от друга. Это приводит к разрыхлению и разрушению структуры.

В качестве представителя третьей группы первого типа может явиться десятиводный однокальциевый алюминат $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ — CAH_{10} — основной минерал глиноземистого цемента. Кристаллы CAH_{10}, образующиеся при взаимодействии CA с водой, дают ветвящиеся дендриты и объединяются в устойчивые структуры вокруг частичек цемента, что приводит к хорошей связи между ними и высокой прочности, в частности, глиноземистого цемента.

Ко второму типу относятся гексагональные пластинки, возникающие при гидратации большинства гидроалюминатов и гидроферритов кальция, а также при образовании моносульфоалюмината кальция и гидроокиси кальция. Частички этих гидратов могут существенно различаться по размерам и внешнему виду. Они часто возникают в виде отдельных кристаллов и, не обладая взаимной когезией, не оказывают существенного влияния на прочность. В некоторых случаях пластинки могут сливаться по базальным поверхностям, образуя плотные массы и способствуя значительному увеличению прочности твердеющей системы.

К третьему типу кристаллов, образующих зерна, относятся, в частности, гидраты кубической формы $C_3(A,F)H_6$. Отдельные скопления частичек этих гидратов не срастаются друг с другом и не увеличивают прочность.

К четвертому типу веществ, образующих деформированные пластинки, диски или чешуйки, можно отнести низкоосновный гидросиликат кальция. Его пластинки при гидратации вяжущего постепенно заполняют пространство между частичками последнего, что способствует развитию прочности, особенно в условиях автоклавного твердения.

К пятому типу гидратов, образующихся в виде гелевидных масс, относятся $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. Прочность их низкая, но, полностью заполняя промежутки в твердеющей системе, они повышают ее прочность.

В целом же развитие структур высокой прочности обеспечивается теми гидратными новообразованиями, частички которых кристаллизуются в формах, имеющих тенденцию к образованию прочных связей с соседними частицами и, следовательно, к образованию непрерывной структуры в твердеющей системе.

2. ТЕОРИЯ ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОЙ

Интенсивность твердения смеси вяжущего вещества с водой и достигаемая при этом прочность системы в начальный и отдаленные периоды времени зависят от многих факторов и, в частности, от свойств исходных материалов, содержания их в смеси, добавок и температурно-влажностных условий, при которых протекают физические и физико-химические процессы.

Следует отметить, что до последних 10—15 лет при изучении проблемы твердения вяжущих веществ главное внимание уделялось химическим и физико-химическим процессам и, в частности, механизму взаимодействия с водой. При этом недостаточно учитывалось их влияние на микроструктуру гидратных новообразований и всей системы в целом, которая в свою очередь предопределяет физико-механические свойства (прочность, деформативность и др.), а также долговечность последней.

Недооценивался и ряд явлений чисто физического характера, важных для синтеза прочности и регулирования деформативности структур.

Можно полагать, что постепенно будет разработана общая теория твердения вяжущих веществ, комплексно учитывающая влияние протекающих при этом физических и физико-химических процессов на все основные свойства затвердевших систем и обеспечивающая прогнозирование их в оптимальных показателях на основе учета свойств исходных материалов и направленного регулирования процессов твердения.

Существующие в настоящее время теории твердения вяжущих веществ (Ле Шателье, Михаэлиса, А А. Байксва и др.) развивают преимущественно физико-химические представления о механизме образования гидратных соединений и твердения смесей вяжущих веществ с водой при их взаимодействии друг с другом.

Ле Шателье предложил кристаллизационную теорию твердения (1887 г.), по которой вяжущее вещество, смешанное с водой, вначале растворяется и далее взаимодействует с ней, образуя гидратные соединения. Будучи менее растворимыми в воде, чем исходное вещество, они образуют пересыщенный раствор, из которого и выпадают в виде тонкодисперсных частичек — кристаллитов. Последние, срастаясь и переплетаясь друг с другом, вызывают схватывание и твердение всей системы. Известно, что Ле Шателье разработал свою теорию с учетом преимущественно тех процессов, которые наблюдаются при твердении полуводного гипса.

По коллоидной теории твердения портландцемента, предложенной Михаэлисом в 1893 г., при смешении цемента с водой вначале образуются пересыщенные растворы гидрата окиси кальция и гидроалюминатов кальция. Они выделяются из раствора в виде осадков кристаллической структуры. Михаэлис считал, что эти осадки активного участия в гидравлическом твердении не принимают. Его основой он считал гелевидную массу, возникающую во время образования гидросиликатов кальция непосредственно на поверхности частичек исходного цемента. Из этой массы, по мнению Михаэлиса, более глубоко расположенные слои цементных зерен отсасывают воду, причем масса уплотняется и обеспечивает твердение системы.

Развитию коллоидной теории твердения в большой мере способствовал Кюль.

Как уже отмечалось, А. А. Байков в 1923 г. выдвинул теорию твердения вяжущих веществ, в большой мере обобщающую взгляды Ле Шателье и Михаэлиса.

Основные положения его теории изложены в главе «Гипсовые вяжущие вещества». Напомним, что, по А. А. Байкову, вяжущее в первый период растворяется в воде до образования насыщенного раствора. Второй период характеризуется прямым присоединением воды к твердой фазе вяжущего и возникновением гидратных соединений высокой коллоидной дисперсности без промежуточного растворения исходного материала. Одновременно происходит схватывание массы. В третий период идут процессы перекристаллизации частичек новообразований коллоидных размеров в более крупные, что сопровождается твердением системы и ростом ее прочности.

В последующем развитию теории твердения вяжущих веществ в большой мере способствовали своими исследованиями В. А. Кинд, В. Н. Юнг, П. П. Будников, В. Ф. Журавлев, Ю. М. Бутт, П. А. Ребиндер, Н. А. Торопов, С. Д. Окороков, И. В. Кравченко, Ю. С. Малинин, О. П. Мчедлов-Петросян, С. М. Рояк, М. И. Стрелков, М. М. Сычев, В. В. Тимашев, М. Ф. Чебуков, А. Е. Шейкин, В. И. Сатарин, Б. В. Волконский и др.

По современным данным, взаимодействие воды с частичками портландцемента начинается с адсорбции ее молекул на поверхности клинкерных фаз, сопровождаемой в последующем хемосорбционными процессами, обусловливаю-

щими возникновение первичных гидратных новообразований различного состава как на поверхности зерен, так и в пространстве между ними.

Как уже указывалось, на поверхности цементных частичек в начальной стадии образуется гелевая пленка из гидратов, включающая в первую очередь первичный гидросиликат C_3SH_x. В дальнейшем вследствие гидролиза первичных гидратов, растворения в воде как их, так и безводных соединений, диффузии растворенных веществ в пространство между зернами цемента в пределах их начального контура возникает в виде тончайших лепестков вторичный, «внутренний» гидрат C—S—H (I), по Тейлору, или CSH (B), по Боггу. В пространстве же между зернами создаются условия для взаимодействия с продиффундировавшими сюда ионами Ca^{2+}, OH^- и кремнекислоты с образованием третичных («внешних») гидросиликатов кальция состава $(1{,}5—2)CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ [C—S—H (II), по Тейлору, или C_2SH_2, по Боггу]. Последние выделяются в виде волокон и игл и отличаются более высокой степенью кристаллизации по сравнению с C—S—H. Одновременно идет образование эттрингита $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ и выделение кристаллов $Ca(OH)_2$ из его пересыщенных растворов. В результате формируется гелевидная структура цементного камня.

Описанные процессы взаимодействия цемента с водой базируются на результатах многих исследований. В частности, по Пауэрсу, первичные гидраты образуются при реакции компонентов в переходной зоне размером в 10—30 Å между границей исходного материала и образовавшейся гелевидной пленкой, обволакивающей зерно. Эта зона заполнена пересыщенным водным раствором $Ca(OH)_2$, кремнезема, глинозема и других веществ. При этом по мере прохождения процессов образующиеся гидросиликаты кальция отлагаются преимущественно на внутренней поверхности гелевой оболочки, обусловливая ее рост внутрь зерна; часть же веществ диффундирует через оболочку и выделяется из раствора в пространство между зернами.

Пауэрс считает, что гель состоит из частичек новообразований размером 50—200 Å и гелевых пор 15—20 Å. Гель пронизывают более крупные капиллярные поры, заполненные водой или воздухом. При полной гидратации цемента объем твердой фазы вместе с гелевыми порами увеличивается в 2—2,2 раза (по сравнению с исходным объемом твердой фазы). По мнению Пауэрса, объем гелевых пор при

самой плотной укладке частичек новообразований не может быть меньше 28% общего объема геля. По другим данным, объем пор может снижаться до 26—24% и даже меньше.

Если взять суспензию с водоцементным отношением меньше 38—40%, то в ней даже при самых благоприятных условиях полная гидратация цементных частичек, по Пауэрсу, не может быть достигнута. Это объясняется тем, что объем взятой для затворения воды заполняется гелем; дальнейшая гидратация прекращается из-за отсутствия свободного пространства в виде капиллярных пор для размещения новых порций гидратных соединений. Гелевые же поры слишком малы, чтобы в них могли отлагаться даже ничтожные по размеру частички новообразований.

Однако, по данным других исследователей, диаметр гелевых пор в зависимости от размера частичек новообразований может колебаться в более широких пределах — от 10 до 1000 Å.

Ю. С. Малинин с сотрудниками в результате исследований процессов твердения цемента пришел к следующим важным выводам. Алит растворяется в воде затворения инконгруэнтно, т. е. разлагаясь на $Ca(OH)_2$ и гель кремнекислоты. При этом концентрация окиси кальция в растворе достигает 500—1500 мг/л, а концентрация SiO_2 не превосходит 15—30 мг/л, т. е. во много раз меньше, чем необходимо по стехиометрическим соотношениям. Нерастворившийся кремнезем остается в пределах контура исходного зерна. На основании этого можно полагать, что в начале взаимодействия цемента с водой алит дает $Ca(OH)_2$ и кремнезем (в виде свободных радикалов SiO_4^{4-}). В последующем между $Ca(OH)_2$ и этими радикалами, находящимися в твердой фазе, идет реакция с образованием гидросиликатов кальция приближенного состава — $1{,}8CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}9H_2O$. Избыток же $Ca(OH)_2$ отлагается в межзерновом пространстве.

Частички новообразований характеризуются высокой дисперсностью. Удельная их поверхность достигает 200—400 м²/г, т. е. кристаллиты гидросиликатов кальция достигают толщины только двух-трех элементарных слоев. Частички могут иметь форму лепестков, волокон или иголок, что, по некоторым данным, зависит от состава новообразований и условий их возникновения. При указанной величине кристаллитов гидросиликатов кальция от половины до $^2/_3$ всех слагающих их атомов и ионов находится на поверхности, и, следовательно, они характеризуются наличием свободной энергии, обусловливающей связь частичек новообразований и твердение всей системы.

Как уже отмечалось, гидросиликаты кальция группы C—S—H (I), по Тейлору, или CSH (B), по Боггу, а также гексагональные формы гидроалюминатов кальция имеют слоистую кристаллическую решетку и способны отдавать и принимать обратно определенное количество воды, заключенной между элементарными слоями решетки, без ее нарушения. Это сопровождается деформациями усадки и набухания, что необходимо учитывать при использовании цемента в бетонах.

В связи с накоплением большого объема экспериментальных данных всевозрастающее число исследователей склоняется к гипотезе о смешанном механизме взаимодействия вяжущих веществ с водой, когда гидратация их протекает одновременно как топохимически, т. е. на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, так и с растворением исходного вещества (А. В. Волженский, Ю. С. Малинин, С. Д. Окороков, А. А. Пащенко, М. М. Сычев, Декамп, Кондо и Уэда, Маньян, Функ и др.)

По представлениям А. В. Волженского [14], механизм образования цементирующих соединений зависит от свойств вяжущих веществ и от условий, при которых они взаимодействуют с водой. Взаимодействие это может проходить одновременно как при прямом присоединении воды к твердой фазе, т. е. по схеме А. А. Байкова, так и через водную фазу с растворением веществ, т. е. по схеме Ле Шателье. По его мнению, предпосылок к прямому присоединению воды к твердой фазе тем больше:

чем реакционноспособнее вяжущее при взаимодействии с водой;

чем больше внешняя и внутренняя поверхности его частичек;

чем меньше воды в смеси;

чем выше температура реагирующей смеси.

Разная степень воздействия и противоречивая «игра» основных факторов, влияющих на механизм реакций, должны предопределять, по какой схеме будут преимущественно образовываться новые соединения, обусловливающие твердение системы. Не исключена вероятность того, что в начале твердения системы гидратация будет идти в основном по одной схеме, в дальнейшем же возможны изменения из-за иных условий реакции (например, вследствие уменьшения количества воды, изменения температуры и т. п.).

Но механизм возникновения гидратных новообразований важен не сам по себе. Он должен очень сильно влиять на свойства затвердевшей системы.

Можно предполагать, что чем интенсивнее будет взаимодействие вяжущего с водой в твердой фазе, тем выше окажется степень дисперсности частичек новообразований и тем больше дефектов будет в их структуре. Образование же гидратных соединений в окружающей водной среде особенно при избытке воды по схеме Ле Шателье должно приводить к появлению менее дисперсных частичек с более упорядоченной структурой. Частички предельно высокой дисперсности со структурой, едва распознаваемой рентгеноскопически, должны характеризоваться исключительно развитой удельной поверхностью и соответственно большим потенциалом поверхностной энергии. Это должно предопределять не только адсорбцию частичками новообразований большого количества воды, но и ярко выраженную связующую способность вновь образовавшейся твердой фазы при повышенной склонности к необратимым пластическим деформациям.

Достаточно распространенное мнение о том, что прочность затвердевшего вяжущего тем выше, чем крупнее слагающие его частички, ошибочно. В первом приближении можно полагать, что связующая способность одного и того же вяжущего вещества тем выше, чем больше удельная поверхность частичек новообразований при оптимальной их концентрации в единице объема. Это вытекает из того, что чем выше дисперсность частичек, тем больше точек соприкосновения и тем выше взаимосвязь между ними вследствие ван-дер-ваальсовых и электростатических сил физического порядка, обусловливающих начальный эффект твердения. Несомненно, на связующую способность новообразований должна сильно влиять и форма их частичек. В то же время развиваются и чисто химические связи, прочно соединяющие частички новообразований с помощью основных и побочных валентностей. С увеличением времени твердения связи химического порядка между частичками новообразований цементного камня все более активно участвуют в создании прочности.

В соответствии со сказанным увеличение прочности твердеющей смеси вяжущего с водой при уменьшении водовяжущего отношения обусловливается не только уменьшением капиллярной пористости камня, но и благоприятным изменением структуры частичек новообразований, приобретающих тем бо́льшую дисперсность и связующую способность, чем меньше отношение *В/В*.

Это явление, в частности, выявлено в опытах с полуводным гипсом (см. гл. IV, § 7).

Большая дисперсность частичек новообразований, обусловливая их повышенную связующую способность, оказывает на нее и отрицательное влияние вследствие адсорбции частичками значительного количества воды. Водные оболочки, возникая на поверхности частичек, расчленяют их и, погашая действие сил физического порядка, ухудшают взаимосвязи между частичками, обусловливая снижение прочности твердеющего вяжущего. Вместе с тем водные оболочки уменьшают концентрацию твердой фазы и увеличивают ползучесть цементного камня.

Прочность затвердевших вяжущих во влажном состоянии определяется преимущественно более устойчивыми химическими связями.

По мере высыхания твердеющего вяжущего все бо́льшую роль в повышении прочности начинают играть ван-дер-ваальсовы силы, освобождающиеся по мере удаления водных оболочек с поверхности частичек новообразований.

Возникновение частичек новообразований по той или иной схеме должно сопровождаться процессом их укрупнения или за счет отложения новых порций вещества из раствора, или за счет перекристаллизации наиболее мелких и дефектных из них (по структуре), особенно в тех участках системы, где взаимодействие исходного материала с водой уже завершается. Как известно, перекристаллизация ускоряется и размеры более крупные частичек увеличиваются тем больше, чем выше растворимость новых соединений и температура системы.

Таким образом, через некоторое время при твердении вяжущих, особенно полиминеральных, система должна состоять не только из не прореагировавших с водой частичек исходного вещества, но и из частичек новообразований самых различных размеров в зависимости от их растворимости, количества жидкой фазы, температуры системы и некоторых других факторов. И если в вяжущем наиболее растворимые из образовавшихся соединений [например, $Ca(OH)_2$] через некоторое время будут иметь вид кристаллов, обнаруживаемых с помощью оптического микроскопа, то мало растворимые в воде (а особенно в насыщенном растворе гидрата окиси кальция) гидросиликаты кальция к этому времени будут еще весьма дисперсными частичками. Они нераспознаваемы с помощью оптического микроскопа и относятся к гелям (размеры их меньше 0,2—0,1 мкм). Однако и эти полукристаллические частички гелевидных гидросиликатов кальция могут иметь разные размеры — от 50—200 до 1000—2000 Å.

Отсюда следует, что и так называемые гели в затвердевшем цементном камне могут существенно различаться по величине слагающих их частичек, а следовательно, по связующей способности и по многим техническим свойствам. Гели, только что возникшие при взаимодействии исходного вяжущего с водой, будут состоять из частичек с предельно малыми размерами; гели же, образовавшиеся раньше, должны характеризоваться более грубой структурой, слагаемой более крупными частичками с меньшей удельной поверхностью и связующей (клеящей) способностью.

Таким образом, в ходе взаимодействия вяжущего вещества с водой и твердения всей системы проявляется влияние двух противоположных тенденций, в разные сроки твердения с разной интенсивностью сказывающихся на конечном результате — технических свойствах затвердевшего камня.

В начальный период твердения системы, когда с большой скоростью идет накопление высокодисперсных продуктов реакции вяжущего с водой, механическая прочность в основном определяется количеством новообразований, возникающих к тому или иному моменту преимущественно в виде гелей. Одновременно идет и процесс старения гелей, при этом частички укрупняются, а следовательно, ухудшаются и связующие свойства вследствие уменьшения точек соприкосновения между частичками. Однако в целом система продолжает набирать прочность, так как ухудшение связующих свойств с избытком компенсируется вначале образованием дополнительных количеств гидратных соединений с высокой степенью дисперсности. Но с течением времени взаимодействие вяжущего с водой может уменьшиться, например, из-за возникновения экранирующих пленок из продуктов гидратации на частичках исходного материала или гидратации наиболее реакционноспособных тонких фракций последнего. В этот период значение суммарной поверхности частичек новообразований вследствие преобладания процесса укрупнения частичек над процессом их образования начнет уменьшаться, перейдя через максимум. Одновременно станет уменьшаться и связующая способность новообразований. Это сопровождается падением прочности затвердевшей системы, которая также должна пройти через максимум. Такие процессы более интенсивно должны протекать при завершении гидратации того или иного вяжущего, что характеризуется полным или почти полным израсходованием исходного материала.

Время от начала взаимодействия вяжущего с водой, через которое система достигнет максимальных показателей проч-

ности и удельной поверхности и начнет деградировать, зависит от ряда причин, основные из которых — свойства вяжущего, его дисперсность, степень растворимости новообразований в жидкой фазе, а также температура твердеющей системы и наличие жидкой фазы.

Деградация должна, по-видимому, затухать во времени вследствии постепенного исчезновения в затвердевшей массе наиболее дисперсных и дефектных по структуре гидратированных частичек, а также прогрессивного нарастания химических связей в массе новообразований.

Изложенные представления к настоящему времени подтверждаются экспериментами автора и других исследователей (Л. Г. Шпыновой и В. И. Синенькой, М. И. Стрелкова и З. П. Митрофановой и др.).

С учетом современных данных А. В. Волженский следующим образом классифицирует основные факторы, обусловливающие прочностные и деформативные свойства, а также долговечность затвердевших смесей вяжущих веществ с водой.

1. Свойства и содержание (концентрация) по массе и объему вяжущего вещества в единице объема исходной слитной смеси его с водой, обусловливающие начальную пористость системы.

2. Содержание (концентрация) по массе и объему негидратированной части вяжущего и гидратных новообразований в объеме твердеющей системы, зависящие от степени гидратации вяжущего и обусловливающие характер и объем его пор.

3. Свойства частичек гидратных новообразований, предопределяющие микроструктуру затвердевшей системы (степень конденсации кремний-кислородных анионов, дисперсность и конфигурация, отражаемые удельной поверхностью, адгезионные и когезионные свойства, прочность частичек и др.).

4. Удельная теплота, скорость гидратации и тепловыделения вяжущих веществ.

5. Температура твердеющей смеси вяжущего с водой и заполнителями.

6. Характер среды (водной или парогазовой), в которой протекает твердение (в частности, наличие в ней агрессивных веществ).

7. Наличие в твердеющей смеси различных добавок (регуляторов скорости твердения, пластифицирующих, гидрофобизирующих и т. п.).

Ниже, по данным А. В. Волженского и Ю. Д. Чистова, рассматривается зависимость прочности и пористости затвердевшего в разных условиях цемента от дисперсности частичек гидратных новообразований, а также от их объемной концентрации. При этом объемная концентрация продуктов гидратации в образце N определялась по показателям плотности (удельный массы) исходного цемента и затвердевшей смеси его с водой (камня). В нашем понимании она представляет отношение абсолютного объема новообразований к общему объему образца затвердевшего цемента за вычетом из последнего абсолютного объема оставшейся негидратированной части цемента. С допустимым приближением она может быть вычислена по предложенной нами с Ю. Д. Чистовым формуле (см³/см³):

$$N = \frac{Ц\,[\gamma_Ц\,(1+n) - \gamma_К\,(1-\alpha)]}{\gamma_К\,[\gamma_Ц - Ц\,(1-\alpha)]},$$

где $Ц$ — количество исходного цемента в единице объема затвердевшего образца, г/см³; $\gamma_Ц$ и $\gamma_К$ — плогность соответственно исходного цемента и цементного камня, г/см³; n — количество воды, не испаряющейся при 105° С и присоединенной 1 г исходного цемента к тому или иному сроку твердения, г/г. Значение n определяется по формуле

$$n = \frac{b - b_0}{b_0},$$

где b — навеска затвердевшего цемента, высушенного при 105° С; b_0 — то же, после прокаливания при 1000° С; α — степень гидратации цемента к тому или иному сроку твердения:

$$\alpha = \frac{n}{W},$$

где W — количество, г, неиспаряющейся воды, присоединяемой 1 г цемента при его полной гидратации в условиях заданной температуры[1].

Удельная поверхность частичек новообразований в цементном камне может устанавливаться с помощью различных методов, например методом сорбции водяных паров в воздушной среде при относительной ее влажности 40—35% и температуре около 20° С. При этих условиях практически исключается гидратация цемента, поверхность же частичек новообразований в один слой покрывается молекулами воды. По показателям сорбции воды и данным о площади, занимаемой молекулой воды на поверхности частичек новообразований, рассчитывается их удельная поверхность (метод БЭТ — Брунаэра, Эмметта и Тэллера).

[1] Степень гидратации цемента — отношение массы прореагировавшей с водой части цемента к массе исходного цемента Она определяется, в частности, по содержанию гидратной воды.

Таблица 17. **Характеристики цементного камня в разные сроки его твердения в воде**

Показатели	Сроки твердения, сут					
	1	3	7	28	90	180
Степень гидратации, %	20	31	35	43	51	60
Предел прочности при сжатии, МПа	17,2	28,4	45,7	70,2	86,7	92,4
Удельная поверхность затвердевшего цемента, м²/г	80	97	111	130	—	152
Удельная поверхность новообразований, м²/г	318	275	257	248	—	235
Степень заполнения объемом новообразований свободного объема затвердевшего цемента (объемная концентрация), см³/см³	0,33	0,44	0,5	0,58	0,64	0,7

Для определения удельной поверхности по методу БЭТ применяют также жидкий азот. В этом случае для цементного камня получают обычно значительно меньшие показатели удельной поверхности по сравнению с тем, когда используется водяной пар. В описываемых опытах использовался метод сорбции водяных паров.

Удельная поверхность может быть определена в квадратных метрах на 1 г затвердевшего цемента или же на 1 г новообразований, возникших к тому или иному сроку твердения образца.

В табл. 17 приведены данные, характеризующие степень гидратации алитового портландцемента при его твердении в воде при нормальной температуре, прочность, а также удельную поверхность новообразований. Прочность устанавливалась испытанием образцов размером 3,16 × 3,16 × 3,16 см, изготовленных из теста при водоцементном отношении, равном 0,25.

По мере увеличения степени гидратации портландцемента возрастает степень заполнения новообразованиями (взятыми в их абсолютном объеме) свободного объема в исходном образце, а также удельная поверхность возникших частичек при ее расчете на единицу массы (грамм) затвердевшего вяжущего. Параллельно отмечается и непрерывный

рост прочности, находящейся в прямой зависимости от объемной концентрации новообразований.

В настоящее время обычно принято характеризовать вяжущие свойства цементов показателями предела прочности при сжатии, получаемыми при испытании образцов через определенные сроки их твердения (1, 3, 7, 28 и более сут). В этом случае строятся кривые прочности, подобные тем, какие, например, получены при испытании образцов из цемента (C_3S = 52%, C_3A = 8,4%), подвергнутого разной степени измельчения (рис. 38). По этим кривым рост прочности цементов с течением времени затухает. При этом

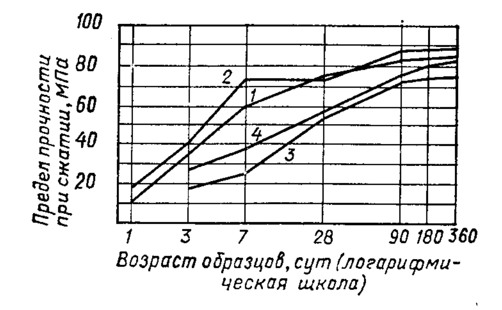


Рис. 38. Изменение прочности во времени образцов из цементного теста, твердевших при 20°С

1, 2 — тонкость помола 3000 и 5000 см²/г, *В/Ц* = 0,25; *3, 4* — тонкость помола 3000 и 5000 см²/г, *В/Ц* = 0,35

прочность образцов, изготовленных с повышенным содержанием воды (*В/Ц* = 0,35), оказывается значительно ниже прочности образцов с *В/Ц* = 0,25 в одинаковые сроки испытаний. Если же прочность на сжатие этого цемента выразить в виде зависимости ее от объемной концентрации новообразований, то выявится прямая пропорциональность, как это видно на рис. 39.

Важно отметить, что показатели прочности при сжатии располагаются практически по прямой линии вне зависимости от степени измельчения исходного цемента (в пределах 3000—5000 см²/г) и водоцементного отношения (0,25—0,35). Здесь же представлена зависимость прочности от объемной концентрации новообразований для цемента, содержащего C_3S в количестве 59% и C_3A — 7,5%. Этот высокоалитовый цемент (№ 2) при одинаковых показателях объемной концентрации новообразований по прочности превосходит предыдущий. Другой цемент (№ 3), содержащий 38% C_3S, 35% C_2S и 12,5% C_3A, отличается от первых двух тем, что при пониженных концентрациях новообразований (0,35—0,45 см³/см³) характеризуется наиболее высокой прочностью, которая значительно уменьшается при концентрациях 0,5—0,75 см³/см³.

Таким образом, сравнением прочностей разных цементов при одинаковых объемных концентрациях новообразований создается база для действительной оценки их вяжущих свойств. То же относится и к другим свойствам цементов. При этом следует учитывать, что одни цементы, например, тонкоизмельченные алитовые, достигают значительных величин объемной концентрации (0,6—0,7 см³/см³) в короткие сроки. Белитовым же цементам необходимы длительные сроки взаимодействия с водой для достижения тех же показателей объемной концентрации.

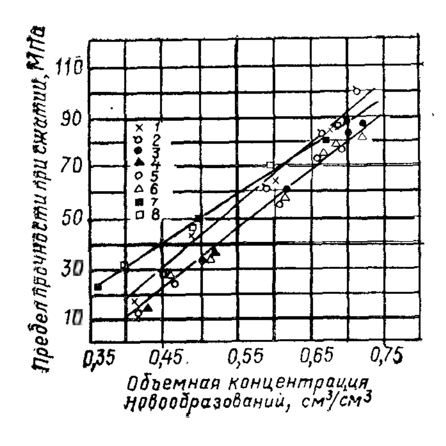


Рис. 39. Влияние тонкости помола и В/Ц на зависимость прочности при сжатии от объемной концентрации новообразований. Твердение в воде при 20°С

1 — цемент № 2, тонкость помола 3000 см²/г, *В/Ц*=0,25; *2* — то же, 5000 см²/г, *В/Ц*=0,25; *3* — цемент № 1, тонкость помола 3000 см²/г, *В/Ц*=0,25; *4* — то же, 5000 см²/г, *В/Ц*=0,25; *5* — цемент № 1, тонкость помола 3000 см²/г, *В/Ц*= 0,35; *6* — то же, 5000 см²/г, *В/Ц*=0,35; *7* — цемент № 3, тонкость помола 3000 см²/г, *В/Ц*=0,25; *8* — то же, 5000 см²/г, *В/Ц*=0,25

Разница в прочностях при сжатии у разных цементов при одинаковых концентрациях, по-видимому, обусловливается повышенной дисперсностью частичек новообразований, их формой и малоизученными их когезионными и адгезионными свойствами.

Прямолинейная зависимость прочности на сжатие, по данным опытов, отмечается в пределах объемных концентраций: от 0,3—0,35 до 0,7—0,74 см³/см³.

Зависимость предела прочности при осевом растяжении от объемной концентрации новообразований носит иной характер. Вначале прочность при растяжении цементов приблизительно до показателей объемной концентрации 0,55—0,65 см³/см³ растет, а затем значительно уменьшается, проходя через максимум.

Кроме того, увеличение дисперсности цементов, полученных из одного и того же клинкера, а также увеличение

водоцементного отношения теста приводит к понижению показателей прочности на растяжение.

Таким образом, зависимости прочности на сжатие и растяжение цементного камня от объемной концентрации новообразований в большой мере различаются.

Степень гидратации и концентрация новообразований отражают количественную сторону процесса взаимодействия вяжущего с водой. Это один из главных, но не единственный фактор, определяющий основные свойства системы. Важно отметить, что при одинаковом содержании новообразований по массе в различных затвердевших цементах (или в других вяжущих) степень заполнения свободного объема при прочих равных условиях будет тем больше, чем меньше плотность возникающих при твердении веществ.

Рассмотрение показателей удельной поверхности новообразований, рассчитанной на единицу массы (см. табл. 17), показывает их значительное уменьшение, особенно в первые сутки твердения цемента. Это свидетельствует об укрупнении частичек новообразований и уменьшении их связующей способности. Отрицательное влияние «старения» гелевидной фазы на прочность и плотность цементного камня особенно интенсивно проявляется в процессе его тепловлажностной обработки при различных температурах.

Тепловлажностная обработка портландцемента при повышенных температурах (80—200° С) вызывает не только ускорение процессов его твердения, но и большие изменения в химическом составе и структуре новообразований. Так, при повышенных температурах клинкерные минералы образуют гидратные соединения с пониженным количеством молекул воды. Например, возникающие при обычной температуре гидросиликаты кальция с 2,5—4 молекулами воды переходят в соединения с 1—0,5 молекулами. Гидроалюминаты кальция, содержащие 19 и 12 молекул воды, переходят в соединения с 6-ю молекулами и меньше. Уменьшение содержания воды в гидратах сопровождается одновременно увеличением их плотности. Одновременно тепловлажностная обработка способствует увеличению размеров частичек новообразований и тем в большей степени, чем выше температура и чем длительнее ее воздействие на твердеющий цемент. Все это приводит к снижению прочностных характеристик и повышению пористости цементного камня при одинаковой степени гидратации исходного вяжущего.

На рис. 40 представлены характеристики некоторых свойств цементных образцов, изготовленных из теста при *В/Ц* = 0,25 и твердевших вначале при 20° С в воде в те-

чение 28 сут. После этого часть образцов дополнительно подверглась тепловлажностной обработке в воде при 95° С, а другая часть — при 174,5° С в автоклаве при давлении пара 0,9 МПа (9 ат).

Приведенные результаты с особой ясностью подтверждают очень важный вывод о том, что прочность, пористость и ряд других свойств цементного камня определяются не только степенью гидратации и, следовательно, количеством

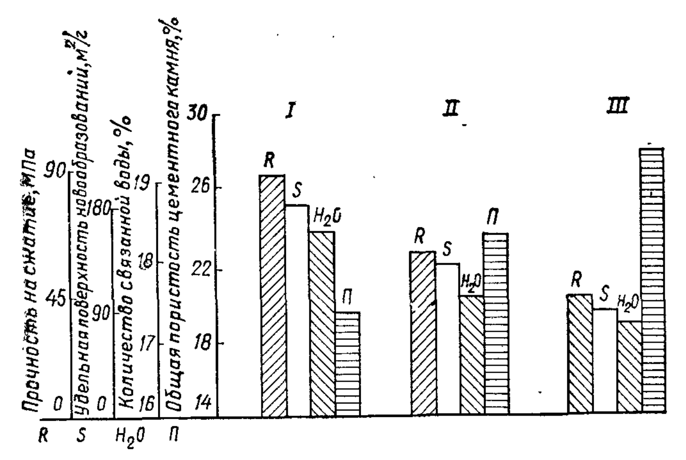


Рис. 40. Влияние условий твердения на некоторые свойства цементного камня

I — твердение в воде при 20° С в течение 28 сут; степень гидратации 0,66; *II* — твердение в воде при 20° С в течение 28 сут, затем в воде при 90 °С в течение 8 ч; степень гидратации 0,7; *III* — твердение в воде при 20° С в течение 28 сут, затем в воде при 174,5° С в течение 8 ч; степень гидратации 0,75

новообразований, но и их качественными характеристиками и, в частности, степенью дисперсности частичек гидратных соединений.

Тепловлажностная обработка цемента при твердении тем слабее отражается на его прочности, пористости и некоторых других свойствах, чем раньше она проведена после затворения вяжущего водой при прочих равных условиях. Это объясняется улучшением структуры камня при дальнейшем взаимодействии непрореагировавшей части цемента с водой в нормальных условиях.

Таким образом, тепловлажностная обработка цементных бетонов, способствуя ускорению твердения, может приводить к некоторому недоиспользованию потенциальных возможностей цементов, полнее проявляющихся при обычном

твердении. Лишь автоклавная обработка, при которой в реакции твердения вовлекаются и тонкодисперсные, «инертные» заполнители или специально вводимые, в частности кремнеземистые добавки, способна компенсировать отрицательное влияние огрубления структуры новообразований и обеспечить получение бетонов высокой прочности.

Л. Г. Шпынова и В. И. Синенькая изучили механизм начального образования гидратов в виде отдельных бугорков роста на зернах β-C_2S и портландцемента при их автоклавной обработке в течение 8—72 ч. Из бугорков начинают расти волокнистые, игольчатые, пластинчатые кристаллы, со временем образующие отдельные блоки, имеющие асбестоподобную структуру. Авторы показали, что для получения цементного камня с повышенной прочностью необходимо создание при автоклавной обработке тонкодисперсной микроструктуры новообразований, чему, в частности, способствует добавка к цементу молотого песка, золы и т. п.

Старение гелей, обусловливаемое увеличением размера их частичек, в большой мере отражается не только на прочности, но и на других строительных свойствах цементного камня и, следовательно, бетона. В частности, параллельно «огрублению» гелей идет непрерывное уменьшение показателей усадочных деформаций системы при изменениях ее влажности, а также деформаций ползучести. Так, например, обработка бетона в автоклаве, сопровождаясь уменьшением удельной поверхности новообразований, уменьшает усадочные деформации, примерно в два раза.

Старение гелей сопровождается повышением упругих свойств цементного камня и уменьшением способности к необратимым деформациям. Затухание деформаций ползучести бетонов с течением времени следует объяснить не только увеличением их прочности, но и старением гелей с одновременным уменьшением сорбционной способности. Следовательно, степень и характер упруговязкопластических деформаций бетонов определяются не только количественным соотношением гелевидных и кристаллических фаз цементного камня (видимых в оптический микроскоп), но и меняющейся во времени структурой гелей.

Таким образом, физические, прочностные, деформативные и другие свойства затвердевших цементов, а следовательно, и бетонов предопределяются не только степенью гидратации вяжущего. Они зависят также от состава и тонкой структуры гелевидной части новообразований, обусловленных видом вяжущего, условиями и длительностью твердения.

Глава XI

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА И ЗАТВЕРДЕВШЕГО ЦЕМЕНТА (КАМНЯ)

В результате тщательного смешения цементного порошка с водой, взятой в количестве 25—45% его массы, получают цементное тесто, называемое иначе пастой. С увеличением количества воды тесто становится подвижнее.

1. СТРУКТУРНАЯ ВЯЗКОСТЬ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ТЕСТА

Тесто, изготовленное из цемента или какого-либо другого вяжущего вещества, представляет собой концентрированную водную суспензию, характеризующуюся определенной структурой и соответственно повышенной вязкостью.

Такие системы называют вязкопластичными, структурированными.

Возникновение повышенной вязкости относят за счет ван-дер-ваальсовых сил, в той или иной мере связывающих отдельные высокодисперсные частички в суспензии. Разрушение таких структур наступает, в частности, при механических воздействиях на систему (вибрация, толчки, встряхивание, перемешивание и т. п.). При этом структурная вязкость падает и суспензия приобретает способность течь. При прекращении механических воздействий структурные связи в системе вновь восстанавливаются, вязкость суспензии повышается и текучее состояние исчезает.

Такое явление, характерное, в частности, для структурированных смесей вяжущих с водой, называется тиксотропией. По некоторым данным, в них должны присутствовать частицы размером менее 4 мкм, способные к броуновскому движению и сольватации.

Нормально вязкие системы начинают течь при любом перепаде давления. При структурированных системах необходимо приложить дополнительную силу, соответствующую предельному напряжению сдвига, чтобы вызвать их течение. Таким образом, для подобных систем существует предельное значение скорости сдвига, вызывающее переход его из упругопластического состояния в состояние временной текучести.

Как следует из рис. 41, начальная структурная вязкость системы η_0 с увеличением напряжения сдвига до некоторого значения τ_1 начинает уменьшаться и при значении

τ_0, когда наступает полное разрушение исходной структуры, переходит в постоянную пластическую вязкость η_m. Она остается неизменной при дальнейшем увеличении действующих напряжений.

По Бингаму—Шведову состояние подобных систем в процессе установившегося ламинарного течения описывается уравнением

$$\tau=\tau_0+\eta_m\frac{dv}{dx},$$

где τ — напряжение сдвига, Па; τ_0 — предельное напряжение сдвига, Па; η_m — пластическая вязкость системы с предельно разрушенной структурой; dv/dx — градиент скорости деформации сдвига (течения).

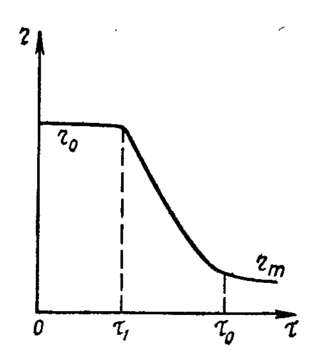


Рис. 41. Схема изменения вязкопластических свойств структурированных смесей в зависимости от напряжения сдвига

η_0 — начальная структурная вязкость; η_m — пластическая вязкость предельно разрушенной структуры; τ — напряжение сдвига; τ_0 — предельное напряжение сдвига

По этому уравнению общее напряжение сдвига в структурированных системах τ, обеспечивающее требуемую скорость их деформации, состоит из предельного напряжения сдвига данной системы τ_0, соответствующего полному разрушению первоначальной структуры, и напряжения сдвига, пропорционального заданному градиенту скорости деформации и постоянному значению пластической вязкости системы $\eta_m\frac{dv}{dx}$.

Структурная вязкость в большой мере зависит как от свойств цементов, так и от концентрации, температуры и продолжительности выдерживания суспензии. Важно отметить, что в зависимости от *В/Ц* и продолжительности выдерживания теста значительно изменяются характер и время последующего застудневания при прекращении механических воздействий, а также и структурная вязкость. Для определения структурной вязкости цементных паст и растворов А. Е. Десов предложил вибровискозиметр. Вязкость в нем определяют по скорости всплывания шарика диаметром

20,1 мм и массой 2,82 г в трубке, подвергаемой вибрации с заданной частотой и амплитудой. На рис. 42 приведены результаты некоторых определений вязкости (пз) теста из обычного цемента, а также теста с добавкой пластификатора — омыленного пека в количестве 0,05—0,1% массы цемента. Пек, являясь поверхностно-активным веществом (ПАВ), способствует значительному уменьшению вязкости цементного теста, а также растворных и бетонных смесей, лучшей их удобоукладываемости, повышению плотности и, следовательно, их качества. Таким же образом на вязкость действуют добавки СДБ и других ПАВ.

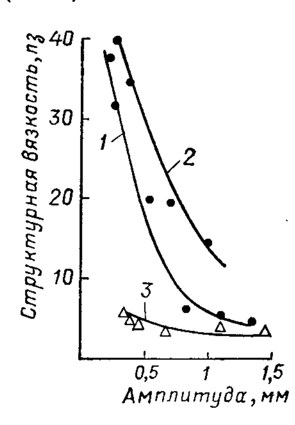


Рис. 42. Структурная вязкость (в пуазах) чистого цементного теста и с добавкой омыленного пека

1 — портландцемент +0,05% пека; *2* — портландцемент чистый; *3* — портландцемент +0,1% пека

При введении в портландцемент трепела, диатомита, опоки и т. п. структурная вязкость резко возрастает. Так, если к тесту, изготовленному при *В/Ц* = 0,5, добавить 30% трепела, структурная вязкость увеличивается в десятки раз.

В цементном тесте уже в момент его изготовления начинаются сложные и разнообразные процессы, обусловливающие постепенное превращение пластической массы в затвердевший цементный камень. При этом и структурная вязкость теста во время твердения резко увеличивается. Одновременно тесто приобретает некоторую пластическую прочность. Ее можно характеризовать значением предельного напряжения сдвига, возникающего в тесте при погружении в него под той или иной постоянной нагрузкой конического пластомера МГУ. Если угол при вершине конуса равен 45°, то абсолютное предельное напряжение сдвига P_m (Па) вычисляют по формуле П. А. Ребиндера:

$$P_m = 0,659 \frac{F}{h_m^2},$$

где F — нагрузка, действующая на конус, МПа (кгс); h_m — глубина погружения конуса, см.

По данным Е. Е. Сегаловой и др., цементное тесто нормальной густоты имеет пластическую прочность, характеризуемую предельным напряжением сдвига 0,01—0,012 МПа. В момент же начала схватывания, устанавливаемого с помощью иглы Вика, пластическая прочность теста достигает примерно 0,15 МПа, а в конце схватывания — 0,5 МПа.

2. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТЕСТЕ

Пока цементное тесто характеризуется относительной подвижностью, под влиянием силы тяжести оно расслаивается: более крупные и тяжелые частицы из верхних слоев перемещаются в нижние, которые становятся плотнее. Одновременно происходит общее уплотнение массы с появлением некоторого количества воды над поверхностью теста, уложенного в ту или иную емкость, форму и т. п. Вследствие этого затвердевшая масса получается неоднородной: структура ее у верхней поверхности рыхлая, пронизанная капиллярами. Такая структура предопределяет пониженную прочность теста и стойкость во времени.

Выделение воды из цементного теста отрицательно сказывается на свойствах бетонных конструкций, вызывая их неоднородность, особенно при послойной укладке бетонных смесей в формы или в опалубку. Кроме того, вследствие водоотделения под зернами крупного заполнителя и под стержнями арматуры возможно образование прослоек воды, ослабляющих надлежащую связь с ними цементного камня. В результате снижаются прочность и несущая способность железобетонных конструкций, повышается их водопроницаемость, они становятся более подверженными воздействию агрессивных факторов.

Склонность бетонной смеси к водоотделению отрицательно сказывается при транспортировании, но она может оказаться в известной мере полезной при обычной укладке смесей в дренирующую опалубку или с применением вакуумирования.

Таким образом, в зависимости от условий использования растворных и бетонных смесей целесообразно регулировать водоудерживающую способность цементов, растворов и бетонов. Седиментация и водоотделение проявляются тем меньше, чем меньше подвижность незатвердевших смесей и чем больше вязкость и водоудерживающая способность цементного теста.

Благоприятно влияет на водоудерживающую способность растворных и бетонных смесей введение даже небольшого количества различных добавок и, в частности, известкового теста, активных материалов осадочного происхож-

дения (трепела, диатомитов, опок и т. п.), а также глины. Хорошо действуют на водоудерживающую способность такие поверхностно-активные вещества, как абиетат натрия, омыленный пек и др. ССБ часто оказывает обратное действие. Введение в цементные растворы и бетоны электролитов ($CaCl_2$, $NaCl$, Na_2SO_4 и др.) оказывает избирательное действие на водоудерживающую способность разных цементов. Кроме того, в этом случае наблюдается и такое явление, когда при одних концентрациях электролит способствует повышению водоудерживающей способности, а при других уменьшает ее. Необходимо поэтому каждый раз опытным путем устанавливать при разных концентрациях влияние того или иного электролита, а также и ПАВ на водоудерживающую способность цемента, определяемую различными методами, описанными в лабораторных практикумах.

3. ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦЕМЕНТА С ВОДОЙ

Реакции гидратации цементных минералов являются экзотермическими, и взаимодействие цемента с водой сопровождается выделением тепла.

По данным С. Д. Окорокова и др., клинкерные минералы характеризуются следующими показателями тепловыделения в различные сроки твердения (табл. 18).

По данным Вербека и Фостера, тепловыделение C_3S и β-C_2S значительно ниже (через 3 и 7 сут в 1,5—2 раза, а C_3A и C_4AF — больше значений, представленных в таблице (особенно через 3 и 7 сут).

Тепловыделение различных портландцементов колеблется в больших пределах в зависимости от их минералогического

Таблица 18. **Теплота гидратации чистых клинкерных минералов, Дж/г**

Минералы	Сроки твердения, сут					Полная гидратация	
	3	7	28	90	180	по Окорокову	По Лерчу и Боггу
$3CaO \cdot SiO_2$	405	460	487	520	567	670	500
β-$2CaO \cdot SiO_2$	63	105	168	197	230	350	345
$3CaO \cdot Al_2O_3$	590	660	873	930	1030	1060	870
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	176	250	376	415	—	570	419

ского состава и тонкости измельчения. Наличие в их составе повышенного количества C_3S, стекла и особенно C_3A предопределяет интенсивное тепловыделение при твердении таких цементов, преимущественно в первые сроки, вследствие быстрого взаимодействия указанных минералов с водой. Цементы, характеризующиеся повышенным содержанием C_4AF и больше всего β-C_2S, отличаются пониженным тепловыделением. Уменьшать тепловыделение можно также, вводя в портландцемент активные минеральные добавки и, в частности, тонкомолотые доменные гранулированные шлаки.

По данным С. Д. Окорокова, различные портландцементы при твердении характеризуются тепловыделением в следующих пределах (Дж/г цемента):

через 3 сут	113—376
» 7 »	130—418
» 28 »	176—553
» 3 мес	192—570

Тепловыделение при твердении цементов имеет большое практическое значение. В частности, в процессе бетонирования обычных конструкций при пониженных температурах повышенное тепловыделение играет положительную роль. Наоборот, возведение массивных конструкций, например гидротехнических (особенно летом), из бетонов на цементах с повышенным тепловыделением приводит к их нагреванию до 50° С и более. Последующее охлаждение бетонных массивов у наружных поверхностей вызывает значительные перепады температур в наружных и внутренних зонах, возникновение напряжений растяжения в поверхностных слоях и образование в них трещин. Это приводит к уменьшению несущей способности и долговечности сооружений. Поэтому при возведении массивных бетонных конструкций применяют низкотермичные цементы, например с тепловыделением через 3 сут не более 168—188 и через 7 сут 210—230 Дж/г.

Опыты многих исследователей показали, что тепло в смеси портландцемента с водой на протяжении первых суток твердения выделяется ступенчато. На рис. 43 представлены экспериментальные данные Ю. С. Малинина и его сотрудников, характеризующие тепловыделение, а также показатели предельного напряжения сдвига и контракции в твердеющем цементном тесте при обычной температуре.

На основании данных этих исследователей, а также Лерча, Пауэрса и др., по интенсивности тепловыделения

время начального твердения цементного теста можно разделить на четыре периода. К первому периоду взаимодействия цемента с водой можно отнести первый промежуток в 30—40 мин, когда наблюдается сильное выделение тепла в тесте (особенно в течение первых 5—8 мин) с последующим его уменьшением до незначительных значений.

Второй период — период малого тепловыделения, называемый иногда индукционным, протекает в течение второго—четвертого часа. Его продолжительность зависит от свойств цемента и содержания гипса.

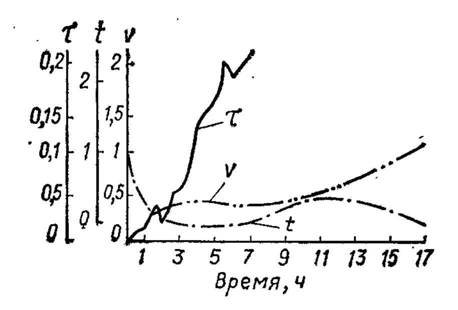


Рис. 43. Кривые контракции, тепловыделения и предельного напряжения сдвига при начальном твердении цементного теста

v — контракция, см³/100 г; t — тепловыделение, ° С; τ — предельное напряжение сдвига, МПа

Третий период, начинающийся через 3—5 ч от момента затворения цемента водой, характеризуется началом схватывания и постепенным увеличением тепловыделения, достигающим максимума через 6—10 ч. В этот момент обычно отмечается конец схватывания теста.

Четвертый период наступает после перехода показателя тепловыделения через максимум и характеризуется снижением к суточному сроку количества тепла примерно до 4,19 Дж/ч на 1 г цемента. В это время наблюдается интенсивный рост прочности системы, а тепловыделение у обычных цементов через сутки твердения достигает 15—20% общего.

Одновременно, по данным Ю. С. Малинина и др., идет ступенчатое изменение концентрации гидрата окиси кальция и кремнезема в водном растворе цементного теста. Характерна также кривая с резкими перегибами, иллюстрирующая рост предельного напряжения сдвига, измеренного коническим пластометром. Здесь моменты снижения показателей предельного напряжения сдвига совпадают во времени с началом сильных спадов концентрации гидрата окиси кальция в жидкой фазе теста. Эти явления не нашли пока надлежащего объяснения.

Наличие индукционного периода с малым тепловыделением объясняется образованием на клинкерных частичках гелевых оболочек из гидратных соединений, которые почти прекращают доступ воды к непрореагировавшим внутренним зонам зерен вяжущего. Но наличие насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ и других соединений в образовавшемся геле и у непрореагировавшей поверхности цементных частичек создает условия для диффузионного притока воды из межзернового пространства с пониженной концентрацией раствора. Вследствие этого в гелевых оболочках постепенно нарастает осмотическое давление, приводящее при определенных значениях последнего к их разрыву. При этом возникает возможность прямого доступа воды к обнажившимся свежим поверхностям и ее реакции с цементом. Этот момент является концом индукционного периода малой активности и началом третьего периода со всевозрастающим тепловыделением.

Данные, полученные М. И. Стрелковым при наблюдениях под микроскопом, подтверждают возможность разрыва гелевых оболочек, возникающих на поверхности цементных зерен. Он полагает также, что явление разрыва оболочек на отдельных частичках способствует их перемещению в межзерновое пространство, которое благодаря этому заполняется цементирующими новообразованиями.

Скорость тепловыделения и образования частичек новой твердой фазы при гидратации вяжущих веществ большое влияние оказывает и на формирование связанной структуры с образованием «затвердевшего камня». Например, образование гидрата окиси кальция из окиси обычно идет очень быстро с выделением 873 Дж/г нового вещества. Теоретически они способны увеличить температуру последнего на 873 : 1,17 = 747° С (здесь 1,17 Дж/г/° С — теплоемкость гидрата).

Гидратация β-полуводного гипса идет с выделением 112 Дж/г. В этом случае при стехиометрических соотношениях реагирующих компонентов образующийся двугидрат теоретически может нагреться лишь на 112 : 1,09 = 103° С. При этом важно отметить, что гидратация окиси кальция или полуводного гипса протекает практически в течение 1—2 ч с выделением всего тепла.

Из клинкерных минералов лишь C_3A можно в какой-то мере сравнить с CaO и полуводным гипсом. При его полной гидратации выделяется 1082 Дж/г или в пересчете на C_3AH_{12} 600 Дж/г. Если допустить возможность достаточно быстрого взаимодействия этого вещества с водой даже в половин-

ном количестве, то при отсутствии теплопотерь температура продукта реакции может достигнуть ориентировочно 300 : 1,26 = 237° С.

Гидратация полуводного гипса при относительно небольшом тепловыделении проходит спокойно лишь при умеренном увеличении внешнего объема, гидратация же трехкальциевого алюмината по данным одних исследователей обусловливает незначительную прочность образующегося камня, а по данным других — нулевую его прочность.

Наконец, для получения известкового камня в условиях гидратационного твердения вследствие высокого тепловыделения приходится прибегать к таким специальным мерам, как введение значительного количества воды и заполнителей, замедлителей реакции, охлаждение системы и т. п. Характерно, что присутствие $3CaO \cdot Al_2O_3$ в клинкерах в количестве 5—10% оказывается полезным, в то время как более высокое его содержание уже приводит к временному снижению прочности цементов. Это явление отчасти можно объяснить своеобразием гидратации C_3A.

Из других клинкерных минералов высоким тепловыделением при полной гидратации отличается C_3S (500 Дж/г, по Лерчу и Боггу). Однако этот процесс идет относительно медленно, и даже в благоприятных условиях при обычной температуре в течение первых 12 ч его степень гидратации едва превышает 15—20%. При этом тепловыделение может достигнуть 100—126 Дж на 1 г исходного вещества, а в расчете на 1 г новообразований — еще меньше. Эти показатели тепловыделения близки к тем, какие характерны для полуводного гипса, взаимодействующего с водой на протяжении 1—2 ч. Таким образом, можно не опасаться значительного нагревания продуктов гидратации трехкальциевого силиката и деформаций, присущих C_3A.

Двухкальциевый силикат, а также четырехкальциевый алюмоферрит по тепловыделению в начальные сроки гидратации не могут оказывать значительного влияния на нагревание системы, при котором могут возникнуть опасные деформации.

Таким образом, оценивать истинные вяжущие свойства тех или иных веществ надо с надлежащим учетом фактора интенсивности тепловыделения, оказывающего с определенного порога резко отрицательное влияние на эффект твердения системы. Следует подчеркнуть, что сказанное относится к стехиометрическим смесям вяжущих с водой. Твердение бетонных и растворных смесей менее подвержено влиянию фактора интенсивности тепловыделения из-за

наличия заполнителей и избыточного количества воды, предотвращающих перегревание системы (при отсутствии искусственного нагревания).

4. НАБУХАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

Во время твердения цементного теста объем его изменяется. В первые часы после его изготовления возможно некоторое уменьшение объема теста вследствие испарения воды и седиментационных явлений, не компенсируемых тепловым расширением системы. В конце же второго (индукционного) периода объем теста начинает увеличиваться, причем наиболее интенсивно во время схватывания, достигая через 1 сут 0,1—1% начального объема. Такое набухание системы объясняется отчасти ее тепловым расширением. С другой стороны, возможна раздвижка цементных частичек под влиянием осмотического давления, развивающегося в гелевых оболочках. Но в условиях интенсивного высыхания цементное тесто не набухает, а дает под действием капиллярных сил усадку подобно тому, как это наблюдается и у других дисперсных систем, например у глиняного теста. Пока тесто подвижно и не успело приобрести значительной пластической прочности, усадка массы может не сопровождаться значительными напряжениями в ней, приводящими к нежелательным деформациям, которым сопутствует трещинообразование и т. п., но после некоторого упрочнения, а особенно схватывания, интенсивная потеря воды цементным тестом или бетонной смесью вызывает обычно трещинообразование. Поэтому важно создать соответствующий режим твердения бетонных смесей немедленно после их укладки.

5. ИЗМЕНЕНИЯ В СОДЕРЖАНИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА И КАМНЯ ПРИ ТВЕРДЕНИИ, КОНТРАКЦИЯ И ПОРИСТОСТЬ

Полагают, что чем ближе объемная масса твердого тела к его плотности (удельной массе) и, следовательно, чем меньше пористость, тем выше показатели прочности и ряда других его свойств, включая долговечность. Ниже рассматриваются зависимости пористости и прочности твердеющих цементов и других вяжущих гидратационного твердения от содержания (концентрации) их в единице объема смеси их с водой.

Таблица 19. **Схемы реакций вяжущих веществ с водой и показатели контракции и объемных изменений**

Схемы реакций	Молекулярная масса исходных и образующихся веществ	Плотность, г/см³	Абсолютный объем исходных веществ, см³	Абсолютный объем образующихся веществ, см³	Молекулярная контракция, %	Масса воды на единицу массы исходной твердой фазы, %	Объемное отношение образующейся твердой фазы к исходной фазе	Концентрация вяжущего до реакции в абсолютном объеме исходных веществ, г/см³
$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$	56,08 18,016 74,096	3,35 1 2,24	16,74 18,016 (34,756)*	33,08	—4,83	32,13	1,98	56,08 :34,756==1,62
$\beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O + 1{,}5\ H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$	145,15 1,5×18,016 172,17	2,68 1 2,32	54,16 27,02 (81,18)*	74,2	—8,66	18,61	1,37	145,15 : 81 18==1,79
$3CaO \cdot SiO_2 + 5H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O + Ca(OH)_2$	228,33 5×18,016 244,31 74,096	3,15 1 2,13 2,24	72,5 90,08 (162,58)*	114,7 33,22 (147,92)**	—9	39,45	2,04	228,33:162,58==1,4
$2[3CaO \cdot SiO_2] + 6H_2O = 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$	2×228,33 6×18,016 342,47 3×74,096	3,15 1 2,63 2,24	145 108,096 (253,1)*	130,2 99,24 (229,44)**	—9,14	23,67	1,58	(2·228,33) : :253,1=1,81

Продолжение табл. 19

Схемы реакций	Молекулярная масса исходных и образующихся веществ	Плотность, г/см³	Абсолютный объем исходных веществ, см³	Абсолютный объем образующихся веществ, см³	Молекулярная контракция, %	Масса воды на единицу массы исходной твердой фазы, %	Объемное отношение образующейся твердой фазы к исходной фазе	Концентрация вяжущего до реакции в абсолютном объеме исходных веществ, г/см³
$3\ CaO \cdot Al_2O_3 + 12\ H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$	270,2 12×18,016 486,39	3,04 1 2,04	88,88 216,19 (305,07)*	238,4	—21,85	80	2,68	270,2:305,07==0,89
$3\ CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	270,2 6×18,016 378,28	3,04 1 2,52	88,88 108,09 (196,97)*	150,11	—23,79	40	1,69	270,2:196,97==1,37
$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3[CaSO_4 \cdot 2H_2O] + 25H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$	270,2 3×172,17 25×18,016 1237,09	3,04 2,32 1 1,73	88,88 222,63 450,4 (761,91)*	715,1	—6,14	57,2	2,3	(270,2+516,5): 761,91=1,03
$3CaO \cdot Al_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 10\ H_2O = 3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	270,2 172,17 10×18,016 622,51	3,04 2,32 1 1,95	88,88 74,2 180,16 (343,24)*	319,23	—7	40,72	1,96	(270,2+172,17): :343,24=1,29

* В скобках указана сумма абсолютных объемов исходных веществ, см³.
** То же, образующихся веществ.

Представление о том, как изменяются масса и объем твердой фазы при взаимодействии с водой при стехиометрическом соотношении различных соединений, входящих в состав вяжущих веществ, дает табл. 19. В ней даны показатели теоретической водопотребности различных веществ, т. е. того количества воды, какое необходимо для полного их перехода в соответствующие гидраты, а также начальное содержание (концентрация) вяжущих в объеме смеси с водой при стехиометрическом соотношении компонентов и в предположении полного отсутствия воздуха в системе. В частности, видно, что для перехода окиси кальция в $Ca(OH)_2$ требуется 32,13% воды, при образовании $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ из $3CaO \cdot Al_2O_3$ необходимо 80% воды, а на $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ — 40% воды массы исходного вяжущего вещества.

Особого внимания заслуживает вопрос об изменении абсолютных объемов веществ, участвующих в реакциях, указанных в таблице. Для примера рассмотрим систему $3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Молекулярные массы исходных веществ соответственно равны 270,2 и 18,016, а плотности — 3,04 и 1 г/см³. Отсюда абсолютный объем этой системы до реакции равен:

$$\frac{270,2}{3,04} + \frac{108,09}{1} = 196,97 \text{ см}^3.$$

Исходная концентрация C_3A составляет $\frac{270,2}{196,97} = 1,37$ г/см³ абсолютного объема смеси его с водой. Абсолютный объем образующегося гидроалюмината кальция, имеющего молекулярную массу и плотность соответственно 378,28 и 2,52, равен: 378,28 : 2,52 = 150, 11 см².

Таким образом, в процессе реакции объем твердой фазы в рассматриваемой системе намного увеличивается: вначале в ней присутствует $3CaO \cdot Al_2O_3$, имеющий молекулярный объем 88,88 см³, а после реакции объем твердой фазы достигает 150,11 см³, т. е. возрастает в 150,11 : 88,88 $\approx$ 1,68 раза.

Гидратация трехкальциевого силиката с образованием двухкальциевого гидросиликата с четырьмя молекулами воды сопровождается увеличением объема твердой фазы в 2,04 раза, а при возникновении $C_3S_2H_3$ из C_3S объем твердой фазы увеличивается лишь в 1,58 раза. Образование $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ из C_3A и гипса приводит к увеличению объема твердой фазы в 2,27 раза.

Вместе с тем сравнение абсолютных объемов исходной системы и системы, возникшей при гидратации, позволяет отметить еще очень важное положение. Так, в примере с реакцией $3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ абсолютный объем смеси алюмината кальция с водой составил 196,97 см³, а абсолютный объем гидроалюмината оказался равным 150,11 см³. Следовательно, в результате реакции произошла контракция (стяжение) системы на 196,97 — — 150,11 = 46,86 см³, или на 23,79%. Контракция наблюдается и у других веществ при их взаимодействии с водой. Например, при реакции трехкальциевого силиката с водой (см. табл. 19) она достигает 9 и 9,14%.

Ранее уже отмечалось, что при гидратации цементов вначале образуются гидросиликаты и гидроалюминаты кальция с повышенным содержанием воды, которые с течением времени переходят в гидраты с пониженным числом молекул воды. Например, образующийся при обычных температурах $2CaO \cdot SiO_2 \cdot (2,5—4)H_2O$ переходит в $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, а $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ — в $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и т. п. Этот переход сопровождается значительным уменьшением абсолютных объемов твердых фаз при одновременном выделении воды в жидком состоянии. Несомненно, такое явление приводит к снижению напряжений расширения в твердеющей системе.

На рис. 44 показаны кривые уменьшения абсолютного объема основных фаз цементного клинкера при их взаимодействии с водой. Тесто было изготовлено с 75% воды. Уменьшение объемов той или иной системы дано в миллилитрах на 100 г клинкерного минерала. Приведенные данные свидетельствуют о том, что наибольшая контракция характерна для систем, включающих трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит. Поэтому портландцементы, содержащие разные минералы, характеризуются разной контракцией при твердении.

По данным В. В. Некрасова и др., предельные значения контракции для обычных цементов достигают 5—8 мл на 100 г или в среднем 6—7 л на 100 кг цемента. Повышенными показателями контракции характеризуются цементы с увеличенным содержанием алюминатов и алюмоферритов кальция, а также более тонко измельченные. Показатели контракции с возрастанием водоцементного фактора, принятого при изготовлении бетона, значительно увеличиваются.

Под влиянием контракции объем цементного камня должен бы уменьшиться, однако в действительности этого нет. В начале взаимодействия цемента с водой, когда тесто еще

достаточно пластично и могло бы уменьшиться в объеме, контракция незначительна. В последующем с увеличением степени гидратации контракция возрастает, но объем затвердевшей системы не уменьшается. Вследствие этого результатом контракции является лишь увеличение пористости портландцементного камня, которая через 28 сут твердения составляет обычно 4—7% его объема. Это зависит от свойств цемента, а также в большой мере от исходного водоцементного отношения.

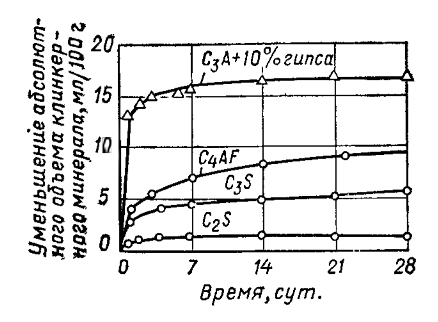


Рис. 44. Уменьшение абсолютного объема при взаимодействии различных клинкерных минералов с водой

При образовании пор в системе возникает вакуум, под влиянием которого они заполняются водой или воздухом в зависимости от условий твердения цементного камня или бетона. Иногда контракцию называют химической усадкой.

Какие же значения контракции предпочтительны для вяжущих веществ при их использовании в бетонах? Вяжущие с высокой контракцией придают цементному камню, а следовательно, и бетону повышенную пористость и проницаемость для воды, газов и т. п. Поэтому алюминатные компоненты портландцементов менее желательны по сравнению, например, с алитом или белитом, при гидратации которых контракция колеблется обычно в пределах 3,7—9,14%. Но повышенная контракция может способствовать уменьшению деформации набухания твердеющей системы вследствие возможного более свободного размещения гелевидных новообразований в порах. Можно предположить, что портландцементы должны характеризоваться таким минералогическим составом, который обеспечивал бы наряду с другими требуемыми свойствами также и оптимальные показатели химической усадки (контракции). Этого можно достигнуть регулированием соотношения между содержанием силикатов и алюминатов кальция в клинкере.

Контракция сопровождается напряжениями и деформациями в твердеющей системе, на которую, в частности, оказывает большое влияние соотношение между абсолютными объемами новообразований и исходной твердой фазы. Из данных табл. 19 следует, что при гидратации окиси кальция абсолютный объем гидрата в два раза превосходит объем исходной твердой фазы. Взаимодействие трехкальциевого силиката с водой и образование при этом $C_3S_2H_3$ сопровождается увеличением твердой фазы в системе в 1,58 раза. При переходе C_3A в C_3AH_{12} объем твердой фазы в системе увеличивается в 2,68 раза, а образование $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ из C_3A, гипса и воды вызывает увеличение твердой фазы в 2,3 раза.

Заслуживает внимания тот факт, что образование $3CaO \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ из C_3AH_6 и гипса, поступающего в твердеющую систему извне в виде водного раствора, сопровождается увеличением абсолютного объема новообразований в 4,76 раза по сравнению с объемом исходного C_3AH_6. Это является основной причиной разрушительного влияния гипсовых вод при поступлении их в цементные бетоны, в которых содержатся высокоосновные алюминаты кальция.

Таким образом, в качестве вяжущих веществ в бетонах предпочтительно использовать те, твердение которых сопровождается прочным связыванием максимального количества воды при умеренной контракции и, следовательно, значительным ростом объема образующейся твердой фазы по сравнению с объемом исходной твердой фазы. В этом случае вяжущие, затворенные при водовяжущем отношении 0,5—0,6, могут давать камень высокой плотности. Так, особенно показателен глиноземистый цемент, состоящий преимущественно из $CaO \cdot Al_2O_3$, при гидратации которого с образованием $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ и $Al(OH)_3$ вода переходит в твердую фазу в количестве 62,7% массы алюмината кальция; портландцемент и полуводный гипс менее эффективны.

Возникновение контракции при взаимодействии вяжущих с водой теоретически предопределяет невозможность получить затвердевшую систему, полностью лишенную пор. Помимо контракции увеличению пористости твердеющих смесей способствует и другой фактор, отражающий размещение частичек гидратных новообразований в объеме системы с промежутками между ними. По разным данным частички, образующиеся при гидратации портландцемента, размещаются с промежутками, занимающими не менее 25—28% общего объема (0,33—0,39 абсолютного объема новообразований). Частички других гидратов, например C_3AH_6, эттрингита, размещаются в объеме с бо́льшими промежут-

ками, что обусловлено увеличенными размерами их кристаллов и конфигурацией последних.

Рассмотрим дополнительно с учетом этого фактора изменения в пористости структуры при образовании C_3AH_6 из C_3A и воды, взятых в стехиометрическом соотношении. Как следует из данных табл. 19, абсолютный объем исходных веществ равен 196,97 см³, а образовавшегося гидрата C_3AH_6 — 150,11 см³. Если по некоторым данным принять, что объем промежутков между кристаллами C_3AH_6 составляет 0,8 их абсолютного объема (около 0,45 общего объема), то общий объем C_3AH_6 с промежутками будет равен: 150,11 · 1,8 = 270,2 см³. Так как исходный объем системы был равен 196,97 см³, то она должна при твердении увеличиваться на 270,2 — 196,97 = 73,23 см³, или на $\frac{73{,}23 \cdot 100}{196{,}97} = 37{,}1\%$. Общая пористость камня, образованная кристаллами C_3AH_6, составит 270,2 — 150,11 = 120,09 см³, или $\frac{120{,}09 \cdot 100}{270{,}2} = 44{,}5$ вместо **23,79%**, которая возникает лишь вследствие контракции (см. табл. 19). Увеличение объема твердеющей смеси C_3A с водой, взятых в стехиометрическом соотношении, при полной гидратации в условиях свободного расширения на 44,5% приводит к нарушению структуры камня и резкому снижению прочности. Какое же должно быть соотношение между C_3A и водой в их смеси, чтобы предотвратить чрезмерное ее расширение и разрушение при полной гидратации? В этом случае в единице объема (например, в 1 см³) исходной смеси вяжущего с водой должно содержаться C_3A в количестве x, определяемом из равенства

$$\frac{x \cdot 1{,}4 \cdot 1{,}8}{2{,}52} = 1 \text{ см}^3.$$

Отсюда $x = 1$ г/см³.

В этом уравнении 2,52 — плотность C_3AH_6, 1,4 — цифра, учитывающая гидратацию C_3A с присоединением 40% воды, и 1,8 — цифра, учитывающая образование пустот между частичками C_3AH_6 в размере 0,8 абсолютного его объема. 1 г C_3A, содержащегося в 1 см³ смеси его с водой при плотности 3,04, занимает абсолютный объем 1 : 3,04 = 0,33 см³, а вода — 1—0,33 = 0,67 см³. Отсюда исходное водовяжущее отношение равно: 0,67 : 1 = 0,67.

Таким образом, лишь при концентрации C_3A в смеси с водой, равной 1 г/см³ и меньше, и $В/В = 0{,}67$ и больше можно ожидать образования бездефектной структуры, состоящей из C_3AH_6. И чем больше будут отклонения в сторону уменьшения $В/Ц$ от указанного значения и повышения концентрации C_3A в объеме слитной смеси, тем больше подвержена она с течением времени возможности набухания и разрушения при нахождении во влажной среде.

Это явление иллюстрируют данные, полученные А. В. Волженским с Т. А. Борисенко при определении прочности образцов, изготовленных из смеси C_3A с песком (1 : 1,6 по массе) при водовяжущих отношениях 0,26 и 0,52 прессованием и 0,78 и 0,91 вибрацией. Уже через 15 сут влажного хранения образцы, отформованные при $В/В = 0{,}26$ и 0,52, увеличились в объеме соответственно на 40 и 18%, покрылись трещинами и показали малую прочность — 1,6 и 0,8 МПа. Образцы, изготовленные при $В/В = 0{,}78$ и 0,91, обнаружили лишь небольшое увеличение объема (0,1—0,5%), прочность же их достигла 2,5 и 2 МПа.

Полученные данные находятся в противоречии с общеизвестным положением о том, что чем меньше водовяжущее отношение, тем больше прочность твердеющей системы. Они выявляют наличие оптимального соотношения между вяжущим веществом и водой в исходной смеси, при котором достигается максимум прочности и оптимум показателей других свойств. Ниже оптимального соотношения компонентов твердеющая система подвержена нарушению структуры со снижением ее прочности или даже с полным саморазрушением во влажной среде. С увеличением водовяжущего отношения за пределы оптимума также наблюдается ухудшение свойств системы вследствие избыточного содержания в ней воды и как следствие повышенной пористости и пониженной прочности.

Таким образом, закон водовяжущего отношения действует только при повышенных его значениях по сравнению с теми, какие соответствуют оптимальным соотношениям компонентов.

Оптимальное водовяжущее отношение зависит от свойств вяжущего и условий твердения. Оно больше того отношения между вяжущим и водой, которое определяется стехиометрически по реакции (см. табл. 19). Так, по опытам А. В. Волженского и К. Н. Рожковой, водовяжущее отношение для полуводного гипса стехиометрически составляет 0,186, а оптимальное — около 0,24 при начальной концентрации полуводного гипса в смеси с водой около 1,6 г/см³. При этом пористость после полной гидратации составляет примерно 16% общего объема. Портландцемент для пол-

ной гидратации в среднем требует 26% воды от его массы. Как отмечалось, пористость структуры из частичек гидратов, возникающей при его гидратации в нормальных условиях, достигает предельно минимального значения 25—28% общего объема частичек новообразований и пор между ними. Если принять среднее значение 27% или 0,27 общего объема, то объем пор по отношению к абсолютному объему гидратов составит 0,27 : (1 — 0,27) = 0,37 (37%). В предположении полной гидратации и с учетом плотности (удельной массы) портландцемента 3,15 г/см^3, а образующихся гидратов 2,45 г/см^3 оптимальная концентрация цемента в единице объема исходной смеси его с водой x, обеспечивающая твердение без увеличения объема системы, составит $\frac{x\,1,26 \cdot 1,37}{2,45} = 1$ см^3. Отсюда $x = 1,42$ г/см^3. При этом $В/Ц = \left(1 - \frac{1,42}{3,15}\right) : 1,42 = 0,39$.

Указанный эффект саморазрушения слитной смеси вяжущего с водой, описанный нами в разное время [15], объясняется следующим. В начальный период твердения смеси вяжущего с водой идет образование гидратов с той скоростью, которая зависит от свойств самого вяжущего, водовяжущего отношения и температурно-влажностных условий. В смеси с повышенной концентрацией вяжущего и пониженным содержанием воды для полной его гидратации на определенном этапе наступает затухание реакций вследствие исчерпания воды. В это же время в смеси остается избыток негидратированного вяжущего. Если в последующем сюда будет поступать вода в жидком или парообразном состоянии, то создадутся предпосылки для дальнейшей гидратации вяжущего и образования дополнительных порций новообразований. Но если нет свободного пространства для размещения последних с промежутками между частичками, возникает давление зародышей новообразований внутри сложившейся структуры. Последующее ее состояние будет зависеть от соотношения между силами давления зародышей и прочностью на растяжение затвердевшего тела, определяемой когезионными и адгезионными силами системы из взятого вяжущего вещества. По ранее рассмотренным примерам разрушение затвердевшей смеси C_3A с водой с высокой концентрацией вяжущего наступает в течение 1—2 недель. Структура двуводного гипса, полученного гидратацией полугидрата при $В/Г = 0,1$, расшатывается в течение 2—3 лет. Портландцементный камень в этом отношении отличается более высокой стабильностью.

В ряде опытов автора с Т. А. Борисенко образцы, изготовленные из разных цементов при $В/Ц = 0,1 - 0,15$ и хранившиеся в воде, достигнув максимальной прочности через 1—2 года, в последующем (через 4—5 лет) обнаруживают ее уменьшение. Вместе с тем у образцов из изученных цементов, изготовленных при $В/Ц = 0,2$ и 0,25, через 3—5 лет наступает стабилизация прочности при степени гидратации 0,6—0,7, т. е. при наличии в образцах до 40—30% негидратированного вяжущего. Как будет в будущем изменяться прочность образцов, изготовленных из разных цементов при разных отношениях $В/Ц$, покажут последующие испытания.

Таким образом, в принципе для каждого вяжущего вещества имеется свое оптимальное водовяжущее отношение, при котором наиболее эффективно реализуются его цементирующие свойства. Отклонения от оптимального водовяжущего отношения в сторону его увеличения или уменьшения приводят к недоиспользованию потенциальных возможностей материала, а при переходе к системам с высокой его концентрацией — даже к нарушению структуры. По многим экспериментальным данным портландцементы в бетонах, изготовленных даже при повышенных водоцементных отношениях — 0,45—0,6, на протяжении 10—15 лет достигают степени гидратации лишь в 70—85%. Учитывая это обстоятельство, по-видимому, опасный порог предельных значений концентрации этих вяжущих лежит при более низких водоцементных отношениях. Расчеты показывают, что при конечной степени гидратации цемента 0,7 и 0,8 исходная его концентрация соответственно может быть принята 1,7 и 1,59 г/см^3 смеси с водой при водоцементных отношениях 0,32 и 0,36.

Важно также отметить, что при длительном твердении цементного камня (3—4 года и более) наблюдается явление релаксации внутренних напряжений в образцах, изготовленных с водоцементными отношениями 0,05—0,2. Это явление отражается на объемном расширении образцов, которое, достигнув максимума примерно к 1 году, в дальнейшем уменьшается. Допустима также вероятность и того, что при длительном нахождении цементного камня во влажной среде происходит перекристаллизация гидратов, и в первую очередь гидрата окиси кальция, с перемещением их из напряженных участков затвердевшей системы в свободные полости структуры с уменьшением ее пористости до значений, более низких по сравнению с ранее указанными, — 25—28%.

Лишь новые длительные исследования прочностных и деформативных свойств цементного камня, полученного при низких значениях *В/Ц* из цементов различного минералогического состава и различной дисперсности, дадут ответ на вопрос о допустимых нижних пределах водоцементных отношений, при которых обеспечивается полная долговечность твердеющих систем.

6. СТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА И КАМНЯ

Как уже указывалось ранее, портландцемент даже при полной гидратации при обычной температуре химически связывает до 25—27% воды (своей массы). Обычно же и при длительном твердении в течение десятков лет степень гидратации обычных цементов не превышает 80—90%. Поэтому 30—50% воды, вводимой в цементное тесто, лишь частично химически взаимодействует с цементом и входит в твердую фазу. Количество химически связанной воды, не удаляемой при высушивании материала при 105° С, достигает 10—15% массы цемента через месяц твердения при 15—20° С. При этом чем больше исходное *В/Ц* и чем выше дисперсность цемента, тем больше количество связанной воды.

Заслуживает упоминания тот факт, что значение контракционной пористости прямо связано с содержанием неиспаряемой воды. Обычно у разных портландцементов оно колеблется в пределах 0,2—0,3 $см^3$/г связанной воды. Характерно, что для шлакопортландцемента эти показатели повышаются до 0,4—0,5 $см^3$/г.

Многочисленные исследования показывают, что основная масса новообразований при взаимодействии цемента с водой возникает в виде гелевидных масс, состоящих преимущественно из субмикроскопических кристаллитных частичек гидросиликатов кальция. В общей гелевидной массе размещаются также непрореагировавшие остатки цементных зерен и относительно крупные кристаллы гидрата окиси кальция и некоторых других новообразований, видимые в оптический микроскоп.

Расчеты показывают, что при полной гидратации трехкальциевого силиката образуется около 60% гидросиликатов типа CSH (В) и до 40% $Ca(OH)_2$, при гидратации же C_2S тех же соединений образуется соответственно 82 и 18% (по массе). Эти цифры дают известное представление о соотношении в затвердевшей массе гелевидной и крупнокристаллической фаз. Вместе с тем следует еще раз подчеркнуть, что и те частички, которые слагают гель, характеризуются

кристаллической структурой, однако исключительно высокая дисперсность обусловливает их коллоидные свойства.

Таким образом, тесто, представляющее собой вначале пластическую смесь клинкерных частичек, воды и небольшого количества вовлеченного воздуха, в результате твердения превращается в прочный цементный камень, являющийся трехфазной системой (твердая фаза — вода — воздух) и характеризующийся капиллярно-пористым строением.

Цементный камень включает:

непрореагировавшую часть клинкерных зерен, содержание которых с течением времени уменьшается;

гель, состоящий из частичек гидратных новообразований размером 50—200 Å и более и гелевых пор диаметром от 10—30 до 1000 Å. Объем гелевых пор при твердении цемента в нормальных условиях по Пауэрсу составляет 0,28 общего объема геля с порами. Это составляет $\frac{0,28}{1-0,28} = 0,39$ объема твердой фазы геля. При твердении цемента при повышенных температурах под давлением объем гелевых пор, по данным Рой, может уменьшаться до 0,22. Объем пор между частицами гидратных новообразований других вяжущих может значительно отличаться от тех, какие свойственны цементному камню. Так, минимальный объем пор в гипсовом камне, образующемся при взаимодействии полуводного гипса с водой, составляет 0,15—0,17 объема твердой фазы двугидрата с порами (при условии твердения системы без набухания);

относительно крупные кристаллы таких новообразований, как $Ca(OH)_2$ и др., видимые в микроскоп и не обладающие свойствами коллоидов;

капиллярные поры размером в поперечнике от 0,1 до 20 мкм;

сферические воздушные поры размером от 50—100 мкм до 2 мм; они образуются в небольшом количестве (2—5%) вследствие вовлечения воздуха при изготовлении теста.

Такая структура цементного камня позволила В. Н. Юнгу образно назвать его «микробетоном».

По представлениям, развиваемым И. А. Рыбьевым, подобные структуры являются типично конгломератными [37а].

Объемы непрореагировавшей части цемента, гелевых и капиллярных пор в значительных пределах изменяются во время твердения цемента. Так, зерна цемента размером до 5 мкм почти полностью гидратируются в течение 1—3 сут, а через месяц полная гидратация наступает и у частичек

до 10 мкм. При этом естественно возрастает объем самого геля и гелевых пор. При длительном твердении объем последних достигает 25—30% объема твердой фазы гелия и пор.

При изготовлении цементного теста, раствора или бетона воды берется обычно 40—70% массы цемента, т. е. значительно больше, чем химически связывается. Избыточная вода размещается в гелевых порах, а также в промежутках между непрореагировавшей частью цементных зерен. После испарения свободной, не вошедшей в реакцию с цементом воды образуются поры, называемые капиллярными. С увеличением продолжительности твердения цемента объем капиллярных пор уменьшается, так как они заполняются гидратными новообразованиями. В зависимости от количества воды, введенной в тесто или в бетон при их изготовлении (*В/Ц*), а также от продолжительности твердения объем капиллярных пор в цементном камне колеблется в широких пределах — от 0 до 40% и более объема последнего. Таким образом, цементный камень характеризуется сложной тонкопористой структурой, оказывающей решающее влияние на многие его свойства (прочность, проницаемость, стойкость против действия агрессивных факторов, упруговязкопластические свойства и т. д.).

Рассмотрение капиллярных и иных пор по размеру позволяет классифицировать их следующим образом:

микропоры, диаметр которых не превышает 100 Å;
переходные поры диаметром от 100 до 1000—2000 Å;
макропоры диаметром более 2000 Å (0,2 мкм).

Поры относятся к капиллярным, если их диаметр не превышает 20—30 мкм. В них вода удерживается силами поверхностного натяжения, причем поверхность мениска имеет вогнутую форму. Пустоты в цементном камне диаметром более 20—40 мкм не являются капиллярными и заполняются водой под действием гидростатического давления.

Объем пор определяют различными приемами — насыщением жидкостями, отсасыванием воздуха из пор и др. Распределение пор по размерам устанавливают методами капиллярной конденсации паров воды, ртутной порометрии при высоких (до 130 МПа) и низких (до 0,1 МПа) давлениях, вытеснением газом жидкости из капилляров, оптической микроскопией.

Основной объем пор (70—80%) в цементном камне месячного возраста обычно занимают капилляры диаметром меньше 1 мкм. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам характеризуются наличием максимумов в пределах 0,01—0,1 мкм.

Рассматриваемая структура цементного камня обусловливает его исключительно высокую водонепроницаемость. Так, цементный камень, полученный из теста с *В/Ц*, равным приблизительно 0,4—0,45, характеризуется примерно такой же водонепроницаемостью, что и плотный естественный камень с объемом пустот до 2—3%. Это объясняется огромным сопротивлением прохождению молекул воды через тончайшие микрокапилляры. Увеличение водоцементного фактора до 60% и более приводит к резкому росту водопроницаемости затвердевшего цемента. В десятки раз повышается водопроницаемость камня и после его высыхания. Последующее же водонасыщение не обеспечивает полного восстановления начальной непроницаемости, по-видимому, вследствие необратимых усадочных процессов, нарушающих тонкую капиллярную структуру цементного камня.

Бетоны и растворы характеризуются более высокой водопроницаемостью, чем цементный камень, что объясняется их меньшей однородностью и наличием крупных неплотностей, трещин и пор, возникающих в местах контакта цемента с заполнителями вследствие седиментационных явлений, а также различия показателей усадки и т. п. Введение в цемент хлоридов кальция, натрия и железа (2—5%) и некоторых других веществ, по данным Ю. В. Чеховского способствует значительному уменьшению как объемов и размеров макропор, так и проницаемости цементного камня.

Важно отметить большое влияние на свойства цементного камня сферических пор, образующихся в результате вовлечения воздуха при изготовлении теста и размещающихся в общей массе новообразований. Они являются или замкнутыми, или сообщающимися с капиллярами. Вследствие значительных размеров этих пор водяные пары в них не конденсируются. Расчленяя капилляры, поры препятствуют перемещению по ним воды.

7. ФОРМЫ СВЯЗИ ВОДЫ В ЦЕМЕНТНОМ ТЕСТЕ И КАМНЕ

Цементное тесто нельзя рассматривать как механическую смесь вяжущего с водой. Процессы их взаимодействия, начинающиеся уже при смешении компонентов, приводят к перераспределению воды в этой системе и возникновению сложных форм ее связи с цементирующими новообразованиями. В соответствии с современными воззрениями воду в цементном тесте и камне разделяют на химически связанную; адсорбционно связанную; воду, связанную капиллярными силами, и воду свободную.

Под химически связанной подразумевают воду, содержащуюся в стехиометрических соотношениях в таких соединениях, как Ca $(OH)_2$, Mg $(OH)_2$, и различных кристаллогидратах ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$, $3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O$ и др.). В первых соединениях вода, связанная основными валентностями, удаляется только при относительно высоких температурах (300—500° С). В кристаллогидратах вода связана менее прочно побочными валентностями. Для удаления ее из одних кристаллогидратов требуется нагревать их до 200—300° С и выше, другие кристаллогидраты начинают заметно разлагаться уже при 50—60° С, например двуводный гипс и некоторые гидросиликаты кальция.

Адсорбционно связанная вода, как показывает само название, удерживается на поверхности частичек твердой фазы цементного камня ненасыщенными ван-дер-ваальсовыми силами атомов и ионов, расположенных на этих поверхностях. Адсорбционные связи менее прочны, чем химические, обусловленные главными валентностями, что позволяет удалять адсорбированную воду из цементного камня высушиванием его при температуре 105—110° С. В кристаллогидратах вода может быть связана в виде ионов OH^- или молекул, удерживаемых в кристаллической решетке координационными связями.

При адсорбции вода размещается на поверхности цементирующих новообразований в виде слоев толщиной 2—3 молекулы, приобретая при этом свойства псевдотвердого вещества. Свойства воды, адсорбционно связанной в сольватных оболочках, изменяются мало.

Осторожное нагревание при температурах 100—110° С может способствовать непрерывному удалению из некоторых гидросиликатов цеолитной воды, молекулы которой размещаются в полостях и каналах элементарных ячеек кристаллической решетки, не разрушая ее. Такая вода подобна адсорбционно связанной.

В узких капиллярах цементного камня диаметром меньше 20—40 мкм вода удерживается капиллярными силами, которые тем больше, чем меньше диаметр капилляра. При смачивании стенок капилляров цементного камня водой (вогнутый мениск) давление жидкости уменьшается, что приводит к возникновению сжимающих усилий в стенках капилляров. При смачивании водой капилляров с радиусом 100 Å капиллярное давление может достигать 15 МПа. Важно также отметить, что давление, возникающее при удалении жидкости из капилляров, например при сушке, может в три раза превосходить давление при их водонасыщении.

Сквозные капилляры диаметром меньше 0,2 мкм могут заполняться водой вследствие сорбции и конденсации в них паров воды (толщина водяной пленки на поверхности капилляра около 0,1 мкм). Капилляры диаметром более 0,2 мкм не заполняются путем сорбции паров воды; они могут заполняться только при непосредственном соприкосновении с водой в жидком состоянии.

Вода из капилляров цементного камня удаляется в процессе его сушки при 100—105° С и более. Процесс испарения воды из тонких капилляров при обычных температурах находится в прямой зависимости от их радиуса и относительной влажности воздуха. В частности, испарение воды из капилляров радиусом 1000 Å происходит лишь при относительной влажности воздуха 99% и ниже; при радиусе 100 Å — 89,9%; радиусе 10 Å — 34,8%. При относительной влажности, более высокой, чем указано, наступает обратное явление, т. е. пары конденсируются в капиллярах соответствующего радиуса, заполняя их водой. Поэтому цементный камень, а следовательно, и бетон в различных конструкциях, находящихся в воздушной среде, подвержены непрерывным изменениям влажности, обусловленным колебаниями влажности и температуры воздуха. Эти изменения связаны с усадкой и набуханием цементного камня, оказывающими большое влияние на его строительные свойства.

Свободная вода, заполняющая крупные пустоты цементного камня, удерживается в них механически, за исключением нескольких молекулярных слоев, расположенных у поверхностей твердой фазы и связанных адсорбционно. Свободная вода легко удаляется из пор и полостей отжатием, центрифугированием, высушиванием и т. п.

При температурах ниже 0° С вода в порах и капиллярах в зависимости от их размеров ведет себя по-разному. В крупных пустотах она переходит в лед при 0° С или чуть ниже вследствие наличия в ней растворенных веществ. Затем она начинает постепенно замерзать в капиллярах, вначале в более крупных и, наконец, в наиболее тонких при достаточно низких температурах (около —25° С). Для воды в гелевых порах характерно «псевдотвердое» состояние. При этих температурах она, по-видимому, не претерпевает существенных изменений.

8. ЩЕЛОЧНОСТЬ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ

В воде, находящейся в капиллярах и крупных порах цементного камня, содержатся в растворенном состоянии различные вещества и в первую очередь гидраты окисей кальция, натрия, калия и др. Характерно, что в первые дни твердения содержание гидрата окиси кальция в жидкой фазе смеси портландцемента с водой часто достигает 1,4—1,5 г/л (считая на CaO), что свидетельствует о пересыщении его растворов. Наличие этих соединений в водной среде обусловливает высокую ее щелочность, характеризуемую показателями концентрации ионов водорода pH, достигающими 12—13.

Многочисленные исследования показывают, что сталь подвержена значительной коррозии уже при значении pH = 5—10; при значениях же 10 и более скорость коррозии быстро падает. При pH = 14 ее практически нет. Это обусловлено тем, что в щелочных средах на поверхности стали образуется тонкая защитная пленка из нерастворимых окисных железных соединений $Fe(OH)_3$ и др., предохраняющих металл от дальнейшей коррозии. Чем выше щелочность окружающей водной среды, тем меньше растворимость окисной пленки и тем выше ее защитные свойства. Происходит так называемое пассивирование железа.

Нижняя граница защитного действия гидрата окиси кальция при свободном доступе воздуха к поверхности железа соответствует приблизительно значению pH = 12; при весьма ограниченном доступе кислорода оно равно примерно 11,5. В обычном железобетоне, находящемся в воздушной среде с относительной влажностью ниже 60%, коррозии арматуры нет.

Если в портландцементном бетоне создаются условия для уменьшения щелочности водной среды до $pH < 11{,}5—12$, то опасность коррозии нарастает. Одной из причин снижения щелочности является карбонизация гидрата окиси кальция в цементном бетоне при действии на него углекислоты воздуха. В карбонизированном бетоне pH = 9. Отсюда вытекает важное требование — защищать стальную арматуру в конструкциях слоем плотного бетона надлежащей толщины (1,5—2 см и более).

На интенсивность коррозии стали в бетоне могут влиять различные вещества. Те из них, которые увеличивают скорость коррозии, называются стимуляторами; вещества, уменьшающие скорость коррозии, называются ингибиторами. К числу первых, в частности, относятся ионы хлора, серная кислота и др. Ингибиторами являются, например, нитриты и хроматы натрия и др. Жидкая фаза смесей шлакового или пуццоланового портландцемента с водой характеризуется более низкой щелочностью, чем смеси воды с портландцементом. Поэтому защитные свойства бетонов на этих цементах несколько слабее.

Таким образом, при применении бетонов на тех или иных вяжущих в армированных сталью конструкциях особое внимание следует уделять вопросу обеспечения надлежащей защиты металла от коррозии самим бетоном. В противном случае должны проводиться специальные мероприятия по защите от коррозии (покрытие арматуры защитными пленками и т. п.).

Глава XII

ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ

1. ПЛОТНОСТЬ И ОБЪЕМНАЯ МАССА

Плотность (удельная масса) портландцементов без добавок в зависимости от химического и фазового состава, а также различных добавок колеблется в пределах 3,1—3,2 г/см³.

Цементы и другие вяжущие вещества, используемые при изготовлении бетонов, обычно дозируют по массе (например, кг/м³). При этом частички вяжущего размещаются в промежутках между частичками мелкого и крупного заполнителя бетона. И чем больше промежутки заполнены частичками вяжущего, тем меньше пористость и выше прочность и показатели других свойств (при прочих равных условиях). В этом отношении цементы и другие вяжущие оказываются неравноценными. Цементы с пониженной плотностью оказываются более экономичными по сравнению с цементами с повышенной плотностью, так как при одинаковом расходе по массе дают более пластичные бетонные смеси с меньшей пористостью. Например, портландцемент с плотностью 3,15 г/см³ при расходе 300 кг/м³ бетона займет в нем пустоты объемом $\frac{300}{3{,}15} \approx 95$ л. Если же использует-

ся шлакопортландцемент с плотностью 2,8 г/см³, то при том же расходе он займет пустоты объемом $\frac{300}{2,8} \approx 107$ л. Таким образом, шлакопортландцемент по данному свойству окажется эффективнее портландцемента на $\frac{(107-95)\,100}{95} = 12,7\%$.

Цементы с повышенной плотностью используют при возведении защитных устройств от ядерных излучений. Их применяют также при цементационных работах и для тампонирования нефтяных скважин. Такие цементы получают за счет увеличения в их составе железистых фаз C_4AF и C_2F. В необходимых случаях в состав цементов при изготовлении вводят окись бария BaO, которая реагирует с кремнеземом с образованием $2\,BaO \cdot SiO_2$ (плотность 5,4 г/см³).

Шлаковые и пуццолановые портландцементы характеризуются более низкой плотностью (2,7—2,9 г/см³), чем обычный портландцемент.

С плотностью связана и так называемая насыпная объемная масса цемента. Различают объемную массу в рыхлом и уплотненном состоянии. Чем меньше плотность и чем тоньше измельчен цемент, тем меньше его объемная масса. Насыпная объемная масса портландцемента в рыхлом состоянии колеблется в пределах 900—1100, а в уплотненном — 1400—1700 кг/м³. Часто в расчетах объема складских емкостей принимают среднюю насыпную массу цемента 1200 кг/м³.

2. ВОДОПОТРЕБНОСТЬ И НОРМАЛЬНАЯ ГУСТОТА ТЕСТА

Под водопотребностью вяжущего вещества понимают то количество воды, которое необходимо ввести в него для получения теста с так называемой нормальной густотой. Нормальной густотой цементного теста условно называют такую консистенцию, при которой пестик Тетмайера погружается в него на определенную, нормированную ГОСТ 310.3—76 глубину.

Водопотребность цемента при получении теста нормальной густоты равна количеству воды, рассчитанному в процентах массы цемента. Водопотребность портландцементов колеблется обычно в пределах 24—28%. Следует отметить, что это иногда больше необходимого для прохождения реакций гидратации клинкерных минералов. В результате вводимая в тесто избыточная вода повышает

пористость цементного камня, что отрицательно сказывается на его прочности. Поэтому при прочих равных условиях чем меньше водопотребность вяжущего вещества, тем выше его качество. Портландцемент относится к вяжущим веществам с наиболее низкой водопотребностью. Водопотребность строительного гипса достигает, например, 50—70%, а пуццоланового портландцемента — 35—40% (при добавках осадочного происхождения).

Водопотребность портландцемента зависит от многих факторов и, в частности, от его минералогического состава. Чем больше в нем алюминатов кальция, тем она выше. Более тонкое измельчение также несколько увеличивает ее. Этому способствует также введение таких материалов, как трепел, диатомит и другие активные добавки осадочного происхождения, даже в количестве 10—15%.

Водопотребность цементов можно регулировать в значительных пределах с помощью добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). Они оказывают разжижающее действие. В качестве ПАВ чаще всего применяют сульфитно-спиртовую барду и сульфитно-дрожжевую бражку (а также их производные), абиетат натрия и многие другие материалы. ПАВ в количестве 0,1—0,3% вводят в цементы при помоле, причем получают так называемые пластифицированные портландцементы. Их можно добавлять и при изготовлении растворных и бетонных смесей.

3. СХВАТЫВАНИЕ ТЕСТА

Большое практическое значение при использовании вяжущих веществ имеет скорость их схватывания и твердения.

Схватыванием называется процесс, при котором относительно подвижная смесь цемента с водой постепенно густеет и приобретает такую начальную прочность, при которой ее механическая переработка становится практически затруднительной и даже невозможной (в конце схватывания). Поэтому вяжущие вещества, в том числе и цементы, должны характеризоваться такими сроками схватывания, которые дают возможность приготовлять растворные и бетонные смеси и использовать их в деле. Различают начало и конец схватывания теста из того или иного вяжущего. Условно в соответствии со стандартами эти сроки схватывания определяют на тесте нормальной густоты при температуре 20° C ± ±2 по глубине погружения в него иглы Вика. По ГОСТу на портландцемент начало схватывания теста из этого вяжущего должно наступать не ранее 45 мин, а конец схва-

10 Зак. 663

тывания должен наступать не позднее 10 ч, считая от момента смешения цемента с водой.

До начала схватывания тесто обладает тиксотропными свойствами. По мере приближения к концу схватывания цементное тесто или бетонная смесь становятся все хуже обрабатываемыми. Необходимо, чтобы смеси в это время твердели в спокойном состоянии. Однако и в этот промежуток времени (до конца схватывания) допускается иногда механическое воздействие на бетонную смесь, если только оно приводит к уплотнению и упрочнению бетона, хотя и вызывает нарушение начальной структуры схватившегося цемента. При таком быстротвердеющем вяжущем, каким является полуводный гипс, воздействие на тесто и бетон после наступления начала схватывания приводит к резкому снижению прочности системы.

Вяжущее тем ценнее, чем быстрее нарастает его прочность после начала схватывания и, следовательно, чем меньше разрыв во времени между его началом и концом. Сроки схватывания цементов зависят от многих факторов и подчиняются регулированию в довольно широких пределах с учетом требований, предъявляемых к вяжущим, применяемым в строительстве.

В значительной мере отражается на скорости их схватывания минералогический состав цементов. Так, цементы с повышенным содержанием алюминатов кальция характеризуются более короткими сроками схватывания. Белитовые цементы схватываются медленнее.

Важнейший регулятор скорости схватывания портландцементов — двуводный гипс, который вводится в них при помоле в количестве 3—6% по массе или из расчета содержания серного ангидрида в вяжущем не более 3,5% (ГОСТ 10178—76). Клинкер, измельченный без гипса, характеризуется очень короткими сроками схватывания, препятствующими его использованию.

Чем больше алюминатов кальция и щелочных соединений в цементе, чем выше тонкость помола, тем больше гипса следует вводить в него. Оптимальное количество последнего в зависимости от свойств цемента устанавливают специальными опытами. Необходимо отметить, что от количества гипса в цементе зависят не только сроки его схватывания, но и такие важнейшие свойства, как прочность, скорость твердения, усадочные деформации, морозостойкость и др. Поэтому оптимальное количество гипса в портландцементе следует устанавливать с учетом тех требований, какие предъявляют к свойствам цемента при использовании в различных конструкциях и сооружениях. Но и при оптимальных добавках двуводного гипса приходится иногда сталкиваться с цементами, характеризующимися так называемым «ложным» схватыванием. Оно проявляется в том, что цемент при смешении с водой схватывается почти немедленно, но при последующем интенсивном перемешивании дает, особенно с небольшой добавкой воды, тесто с нормальными сроками схватывания, затвердевающее без потери прочности. Явление ложного схватывания объясняется наличием в цементе полуводного гипса или обезвоженных полугидратов, образовавшихся во время помола клинкера в мельницах при повышенных температурах (130—160° С). При повышенном содержании щелочей в цементе оно интенсивнее. Иногда ложное схватывание проявляется у цементов, длительно хранившихся в силосах при высокой температуре. Помол и хранение цементов при низких температурах создают гарантию против получения этих вяжущих с нежелательными явлениями ложного схватывания.

Быстрое схватывание цементов, не устраняемое дополнительным перемешиванием теста, наблюдается у цементов с недостаточным содержанием двуводного гипса.

Резкая разница в скорости схватывания цемента с добавкой гипса и без нее до последнего времени объяснялась следующим образом. При смешении с водой цемента, содержащего двуводный гипс, на поверхности клинкерных зерен немедленно в виде пленок образуется эттрингит $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 31\,H_2O$, почти прекращающий на некоторое время взаимодействие цемента с водой. При этом наступает так называемый индукционный период, или период покоя. В последующем экранирующие оболочки постепенно разрушаются, и через 3—6 ч период покоя заканчивается. Начинается дальнейшее взаимодействие цемента с водой и нарастание структурной прочности системы. До последнего времени предполагалось, что при смешении с водой цемента без гипса начинается быстрое взаимодействие между ними, значительное образование гидратов, в первую очередь алюминатов кальция, вызывающих схватывание системы уже через 10—20 мин.

Результаты новых исследований Лохера с сотрудниками привели к иному пониманию сущности рассматриваемых процессов. По их данным, при смешении с водой цемента, содержащего и не содержащего гипс, быстро возникают на поверхности клинкерных зерен гидратные новообразования, создающие экранирующие пленки, почти полностью прекращающие взаимодействие вяжущего с водой.

В обоих случаях наступает индукционный период (период покоя). Но при этом решающее значение для подвижности водоцементной смеси приобретает различие в структуре оболочек. Изучение с помощью сканирующего электронного микроскопа структур, образующихся при начальном взаимодействии с водой цемента с добавкой гипса, показало, что на поверхности клинкерных зерен образуются тонкие оболочки из мельчайших частичек эттрингита. Они не вызывают связывания зерен друг с другом и практически не снижают подвижность водной суспензии. При отсутствии гипса в цементе на поверхности его зерен образуются объемистые рыхлые оболочки из гидроалюминатов кальция, связывающие их в единую, хотя и малопрочную, структуру начального твердения.

В цементе с гипсом в течение нескольких часов после смешения его с водой в оболочке на зернах происходит перекристаллизация частичек эттрингита с образованием удлиненных кристаллов, постепенно связывающих цементные частички друг с другом. При этом возникает эффект «схватывания» теста. Вследствие перекристаллизации оболочки становятся более проницаемыми для воды, что приводит к усилению ее взаимодействия с цементом и дальнейшему упрочнению структуры.

Возникновение подобных экранирующих пленок в начальный период взаимодействия с водой наблюдается и у других вяжущих, в частности у C_3S и C_3A. При этом длительность блокирования частичек цемента от взаимодействия с водой, т. е. длительность индукционного периода, зависит от состава и свойств образующихся оболочек и их «долговечности» в условиях окружающей среды. Например, по опытам ряда исследователей гипс и хлористый кальций способствуют сокращению индукционного периода трехкальциевого силиката, а сахар, триэтаноламин и некоторые другие вещества повышают устойчивость блокирующих оболочек и удлиняют период покоя. Хлористый кальций иногда в смеси с азотистокислым натрием (нитрит натрия $NaNO_2$) часто используют в качестве ускорителя схватывания и твердения бетонов. Нитрит натрия предотвращает корродирующее влияние хлорида на стальную арматуру. Хлористый кальций вводится в количестве 0,5—1,5% массы цемента. Он реагирует с C_3A, образуя малорастворимое соединение—хлоралюминат кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$).

Следует отметить, что при очень небольших добавках $CaCl_2$ может действовать как замедлитель скорости схватывания. Примерно так же действуют $Ca(NO_3)_2$, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, полуводный гипс и др. Сода, действуя ускоряюще, часто вызывает снижение прочности.

Наконец, имеется группа веществ (Na_3PO_4, $Na_2B_4O_7$, уксуснокислый кальций, сахар и др.), резко замедляющих скорость схватывания цементов. Некоторые из них, вводимые в соответствующем количестве (1—3%), отодвигают схватывание цемента на неопределенно долгое время.

На скорость схватывания цементов значительно влияют и такие факторы, как водоцементное отношение и температура. С увеличением *В/Ц* и понижением температуры скорости схватывания и твердения уменьшаются, и наоборот.

Увеличение тонкости помола цемента также способствует увеличению скорости его схватывания.

При хранении цементов на складах на них воздействуют пары воды и CO_2, содержащиеся в воздухе. При этом на поверхности цементных частичек образуются пленки гидратных новообразований, а также карбоната кальция, способствующие замедлению реакций цемента с водой и скорости его схватывания.

4. РАВНОМЕРНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА

Вяжущие вещества, в том числе и цементы, при твердении должны характеризоваться равномерностью изменения объема. Цементы с неравномерным изменением объема приводят не только к снижению прочности бетонов при их твердении, но даже к их разрушению.

Неравномерность изменения объема цементов может быть вызвана:

гидратацией свободной окиси кальция при содержании ее в клинкере более 1,5—2%;

гидратацией свободной окиси магния, присутствующей в клинкере в виде высокотемпературной медленно гасящейся формы — периклаза;

образованием в твердеющем цементе высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция при повышенном содержании в клинкере C_3A и при избыточном введении гипса в портландцемент при его помоле.

Содержание свободной окиси кальция в цементе стандартом не регламентировано. При избыточном количестве ее отрицательное влияние легко определяется по поведению цементных образцов-лепешек (диаметр 7—8 см, толщина в середине около 1 см) при их нагревании в кипящей воде

в течение 3 ч. Испытание проводится через 1 сут после изготовления образцов. Отсутствие на лепешках радиальных, доходящих до краев трещин или сетки мелких трещин, видимых невооруженным глазом или в лупу, а также искривлений и увеличения объема — свидетельство неравномерного изменения объема цемента. При этом следует иметь в виду, что появление на лепешках трещин усыхания еще до их нагревания в воде вовсе не означает, что цемент недоброкачественный, если на обратной стороне при этом не обнаружены радиальные трещины, доходящие до краев (ГОСТ 310.3—76).

По ГОСТ 10178—76 в исходном клинкере всех разновидностей портландцемента допускается содержание MgO не более 5%. Равномерность изменения объема цементов при повышенном содержании в них MgO иногда определяют на описанных выше лепешках, пропаривая их в автоклаве под давлением насыщенного пара 2 МПа по режиму 2+1+1 ч (подъем давления, прогрев при 2 МПа, охлаждение). Равномерность изменения объема оценивают по ранее указанным признакам.

Повышенное количество сернокислых соединений в цементах (в том числе и гипса) можно установить достаточно быстро химическим анализом.

Иногда цементы, характеризующиеся равномерным изменением объема и содержащие значительное количество щелочей ($Na_2O + K_2O$ более 0,5%), могут явиться причиной разрушения бетонов, изготовленных из заполнителей, содержащих реакционноспособный кремнезем (опал, халцедон и др.). При длительном твердении во влажных условиях подобные заполнители способны вступать во взаимодействие с щелочными соединениями цемента и давать водные щелочные силикаты. Последние образуются на поверхности зерен в виде объемистых гелевидных масс, вызывающих набухание бетона и его разрушение. Для предотвращения таких явлений применяют цементы с пониженным количеством щелочных соединений (менее 0,5—0,6% в расчете на Na_2O), пуццолановые портландцементы, а также заполнители, не содержащие реакционноспособного кремнезема. При использовании цемента в бетоне с реакционноспособными заполнителями содержание в нем щелочей устанавливают по согласованию с потребителем (ГОСТ 10178—76).

5. АКТИВНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

а. Определение прочности и марки цемента

Важнейшим свойством портландцемента является его способность твердеть при взаимодействии с водой и переходить в камневидное состояние. Чем выше механическая прочность затвердевшего камневидного тела (раствора, бетона) и чем скорее она достигнута, тем выше качество цемента или иного вяжущего вещества.

Поэтому различают:

конечную прочность, которая может быть достигнута цементом при твердении;

скорость твердения, характеризуемую интенсивностью роста прочности твердеющего цемента во времени.

В соответствии с этим, цементы, отличающиеся быстрым ростом прочности, называют быстротвердеющими, а если при этом достигается большая прочность, — то и высокопрочными.

Механическую прочность затвердевших цементов можно оценивать различными способами, например по пределу прочности при сжатии, изгибе, растяжении и скалывании образцов той или иной формы. При этом подбор состава смесей, изготовление, хранение и испытание образцов осуществляют, строго выполняя требования, устанавливаемые соответствующими стандартами на то или иное вяжущее вещество в той или иной стране. Всевозрастающее значение начинают приобретать неразрушающие методы определения прочности цементов и бетонов с помощью ультразвуковых колебаний.

В СССР прочность и другие свойства цементов, а также способы их определения регламентированы ГОСТ 10178—76 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» и ГОСТ 310.1—76 — ГОСТ 310.4—76 «Цементы. Методы испытаний». В соответствии с этими стандартами прочность цементов определяют по показателям прочности при изгибе балочек размером 40×40×160 мм и при сжатии половинок тех же образцов. Балочки формуют из раствора состава 1 : 3 (цемент: песок) по массе вибрацией в течение 3 мин на виброплощадке с амплитудой 0,35 мм и частотой колебаний 3000 в 1 мин и испытывают через 28 сут с момента изготовления. Для этого применяют специальный стандартный песок (ГОСТ 6139—70).

Таблица 20. **Показатели прочности разных портландцементов марок 400—600 (МПа/кгс/см²)**

Цемент	Марка цемента	Предел прочности при изгибе в возрасте, сут		Предел прочности при сжатии в возрасте, сут	
		3	28	3	28
Портландцементы без добавок и с минеральными добавками	400	—	5,5/55	—	40/400
	500	—	6/60	—	50/500
	550	—	6,2/62	—	55/550
	600	—	6,5/65	—	60/600
Быстротвердеющий портландцемент	400	4/40	5,5/55	25/250	40/400
	500	4,5/45	6/60	28/280	50/500

Примечание. С разрешения Минстройматериалов СССР допускается выпуск портландцемента с минеральными добавками марки 300 с прочностью через 28 сут твердения при изгибе не менее 45, при сжатии—ие менее 300 кгс/см².

Растворы готовят при водоцементном отношении, равном 0,4, причем их консистенция по расплыву конуса после 30 встряхиваний на столике должна характеризоваться диаметром в пределах 106—115 мм. При меньшем расплыве конуса количество воды в растворе увеличивают до получения расплыва конуса 106—108 мм. Если же расплыв окажется более 115 мм, то количество воды уменьшают до получения расплыва конуса 113—115 мм. Диаметр конуса после 30 встряхиваний на столике в течение 30 с измеряют штангенциркулем по нижнему основанию в двух взаимно перпендикулярных направлениях и берут среднее значение.

Балочки из раствора хранят в формах над водой в течение 24∓2 ч, помещая в ванну с гидравлическим затвором. Далее их расформовывают и хранят в воде (температура 20° С ∓ 2°) в течение 27 сут. Через 28 сут с момента изготовления и не позднее чем через 1ч после извлечения из воды, балочки испытывают на прочность при изгибе, а полученные половинки — на сжатие. Показатель предела прочности при сжатии, достигаемой через 28 сут стандартного твердения, вычисляют как среднее арифметическое четырех наибольших результатов испытания. Его называют активностью цемента.

По показателям прочности портландцементы делят на четыре марки: 400, 500, 550, 600. При этом образцы (балочки и их половинки) при испытании должны иметь предел прочности при изгибе и сжатии не ниже значений, приведенных в табл. 20.

Во все виды портландцемента (без добавок и с минеральными добавками) допускается по согласованию с потребителем введение при помоле пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок в количестве не более 0,3% массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки.

Цементы, которым присвоен Знак качества, должны удовлетворять дополнительным требованиям: обладать стабильными показателями прочности на сжатие с коэффициентом вариации для цемента марок 300 и 400 не более 5%, а для цементов марок 500, 550 и 600 — не более 3%.

Коэффициент вариации рассчитывают по результатам испытаний цемента, произведенного за квартал, по формуле

$$v = \frac{\sqrt{\frac{\Sigma (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} 100,$$

где v — коэффициент вариации, %; x_i — активность цемента отдельной (i-й) партии, кгс/см²; $\bar{x}$ — средняя активность цемента данной марки за квартал, кгс/см²; n — число партий цемента данной марки, произведенного за квартал.

Цементы со Знаком качества не должны иметь признаков ложного схватывания и температуру при отгрузке потребителю выше 95° С.

Образцы для определения прочностных показателей необходимо изготовлять из цементов с температурой в пределах 20° С ∓ 3°.

Отношение прочности насыщенных водой образцов к прочности высушенных, одинаковых по составу и условиям твердения, называется коэффициентом размягчения. Для цементных образцов это отношение обычно колеблется в пределах 0,8—0,9, а для гипсовых — 0,3—0,4. Значение этого отношения характеризует водостойкость того или иного материала. Коэффициент размягчения зависит от вида материала и от плотности испытываемых образцов.

С. А. Миронов и И. М. Френкель предлагают приблизительно определять активность цементов ускоренным способом по результатам испытаний их в бетоне, подвергаемом пропариванию. Приближенные данные об активности цемента применительно к ГОСТ 10178—76 и ГОСТ 310—76

можно получать через 16—18 ч с момента изготовления образцов.

С. М. Рояк, А. Ф. Черкасова и Е. Т. Яшина разработали ускоренный способ оценки односуточной активности цемента для бетона, подвергаемого тепловлажностной обработке. В этом случае образцы, изготовленные по методике ГОСТ 310—76, пропаривают при 90—95° С в закрытых формах и затем по графикам устанавливают прочность бетона в зависимости от полученной прочности пропаренных образцов из раствора.

б. Зависимость прочности цементов от их минералогического состава и продолжительности твердения

По многим данным, решающее влияние на прочность и скорость твердения цементов оказывает C_3S. Уже через 7 сут прочность его достигает примерно 70% конечной. Двухкальциевый силикат твердеет медленно, и лишь через 12 мес показатели его прочности становятся достаточно высокими. Активнее ведет себя C_4AF. Влияние содержания минералов на прочностные показатели портландцементов различного состава особенно отчетливо видно из данных С. Д. Окорокова (табл. 21).

Таблица 21. **Зависимость прочностн н скорости ее роста от содержания минералов снликатов в составе портландцемента**

Минералогический состав, %				Предел прочности при сжатии, МПа, через					Скорость иарастания прочности, % 28-суточной, через				
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	3 сут	7 сут	28 сут	3 мес	6 мес	3 сут	7 сут	28 сут	3 мес	6 мес
70	5	12,5	12,5	13,8	23,8	34,6	38,3	39,8	40	69	100	111	115
55	20	12,5	12,5	12,6	19,7	36,9	36,9	37,6	38	60	100	112	114
40	35	12,5	12,5	6,3	11,6	26,4	26,4	29,8	31	57	100	130	145
25	50	12,5	12,5	3,3	8,8	20,3	20,3	26,9	25	66	100	152	201

C_3A при твердении в чистом виде характеризуется низкими показателями прочности, но в сочетании с другими компонентами цементного клинкера его роль значительно возрастает. При относительно небольшом содержании в цементе (5—12%) этот минерал способствует быстрому росту прочности в первые сутки твердения вяжущего.

На прочность и интенсивность ее роста, по ряду данных, значительно влияет и стекловидная фаза, фиксируемая быстрым охлаждением клинкера при его выходе из печи.

Наконец, следует указать и на такой фактор, влияющий на активность цементов, как продолжительность хранения их на складах после изготовления. Даже при благоприятных условиях хранения на цемент воздействуют CO_2 и пары воды, содержащиеся в воздухе. При этом на поверхности частичек цемента образуются гидратные соединения и $CaCO_3$, обусловливающие снижение прочности на 15—20% через 3 мес и на 20—30% и больше через 6 мес. Особенно отрицательно сказывается хранение даже в течение 2—4 недель на активности тонкоизмельченных быстротвердеющих цементов. При этом они переходят в разряд обычных цементов.

Снижению активности во время хранения способствует наличие в цементах гигроскопических добавок (трепел, диатомит и т. п.). Устойчивость цементов при хранении значительно увеличивается при помоле их с гидрофобными веществами (мылонафт, асидол-мылонафт, олеиновая кислота и др. в количестве 0,15—0,25%).

Резюмируя все сказанное, можно отметить, что одни клинкерные фазы обусловливают интенсивный рост прочности твердеющего цемента, а следовательно, и бетона в начальные сроки, а другие — в более отдаленные.

С. А. Миронов и Л. А. Малинина в результате обобщения многочисленных данных о росте прочности во времени бетонов на обычных портландцементах ($В/Ц = 0,4—0,8$) при твердении в нормальных условиях дают следующие коэффициенты, характеризующие прочности в разные сроки твердения по сравнению с прочностью через 28 сут:

к 3 сут	0,35	к 1 году	1,5
» 7 »	0,65	» 3—5 годам	1,7—1,8
» 28 »	1	» 10 »	1,9
» 90 »	1,25	» 15—25 годам	2—2,25
» 180 »	1,4		

Такой рост прочности характеризуется зависимостью, близкой к логарифмической.

На бетонные и железобетонные конструкции во время эксплуатации в зданиях и сооружениях воздействуют сложные и разнообразные силы, вызывающие в них напряжения сжатия, изгиба, растяжения, среза и т. п. Как цементы, так и бетоны при относительно высоких показателях проч-

ности на сжатие плохо сопротивляются силам, вызывающим в них растягивающие, изгибающие и другие напряжения. Характерно при этом, что чем выше прочность цементов на сжатие, тем относительно ниже показатели его прочности на растяжение и изгиб. Например, при марке цемента 400 нормированная прочность при изгибе в 400 : 55 ~ 7,3 раза меньше прочности на сжатие, а при марке 500 — уже в 500 : 60 ~ 8,3 раза. Еще менее благоприятны соотношения в показателях прочности на сжатие и осевое растяжение.

Кроме того, важно отметить, что отношение прочности на растяжение к прочности на сжатие растворов и бетонов с течением времени твердения уменьшается. Такое изменение этого отношения связано главным образом с минералогическим составом и видом цемента, наличием в нем различных добавок, в частности поверхностно-активных, а также условиями твердения.

По данным В. В. Стольникова и др., если в трехсуточном возрасте прочность на растяжение образцов из жестких растворов на портландцементах некоторых заводов составляет 7,5—9,9% прочности на сжатие, то через 28 сут твердения эти показатели снижаются до 5,5—6,3%. Пуццолановые портландцементы по сравнению с портландцементами характеризуются более благоприятными показателями.

Подобное явление наблюдается и у бетонов при определении их прочности на растяжение и сжатие в начальные (7, 28 сут) и более поздние сроки (3, 6, 12 мес и далее). Введение таких добавок, как ССБ, смола нейтрализованная воздухововлекающая (СНВ), благоприятно отражается на изменении этого соотношения во времени.

В связи с этим весьма важной задачей является создание вяжущих с показателями прочности на изгиб и растяжение, приближающимися к показателям прочности на сжатие.

Тонкость помола цементов — один из важных факторов повышения их активности и скорости твердения. Подробно вопросы, связанные с измельчением цементов, а также с гранулометрическим составом и его влиянием на прочность, освещены ранее в разделе о помоле клинкера.

Тонкость помола портландцемента и его разновидностей определяют в соответствии с указаниями ГОСТ 310.2—76. Для этого отобранную пробу цемента вначале просеивают через сито № 09 (ГОСТ 3584—73). Остаток на сите взвешивают и отбрасывают. Пробу порошка, прошедшего через сито № 09, предварительно сушат при 105° С, берут в количестве 50 г и просеивают через сито № 008 (размер ячейки в свету 0,08 × 0,08 мм) на приборе, приводимом в действие с помощью электродвигателя. Тонкость помола оценивают по остатку на указанном сите через 5—7 мин просеивания и контрольного определения с точностью до 0,1% первоначальной пробы. По ГОСТ 10178—76 тонкость помола портландцементов должна характеризоваться остатком на сите № 008 не более 15%. Современные цементы характеризуются обычно остатком 3—8%.

При одном и том же остатке на сите возможны значительные колебания в распределении зерен средних и мелких размеров. Поэтому для оценки тонкости помола портландцемента применяют метод определения удельной поверхности порошка по его воздухопроницаемости. Для этой цели в СССР используют приборы конструкции Гипроцемента (способ Товарова) или ПСХ. За рубежом получили распространение приборы Блейна, Ли и Нерса и др. Принцип действия этих приборов основан на влиянии пористости на воздухопроницаемость слоя материала. При определениях необходимо строго выполнять указания соответствующих инструкций. Контролировать тонкость помола по значению удельной поверхности можно только у чистых материалов без добавок или у таких многокомпонентных смесей, размалываемость отдельных составляющих которых примерно одинакова. При значительной разнице в показателях размалываемости, например клинкера и мягкой гидравлической добавки (трепел и т. п.), полученная удельная поверхность, решающее влияние на которую оказывают наиболее тонкие фракции, может дать искаженное представление о качестве вяжущего.

в. Зависимость прочности цементов от водоцементного отношения и условий твердения

Как уже показано ранее, пористость и прочность цементного камня, растворов и бетонов при прочих равных условиях решающим образом зависят от водоцементного отношения и, следовательно, от концентрации цемента в единице объема слитной смеси его с водой. При этом для всякого вяжущего, в том числе и для отдельных видов цементов, имеется оптимальное водовяжущее отношение, выше которого отмечается снижение прочности затвердевшей смеси вследствие избытка в ней воды, увеличивающей пористость. При показателях водовяжущего отношения ниже оптимального при длительном твердении системы возможно снижение прочности вследствие давления зародышей ново-

образований внутри сложившейся структуры при отсутствии свободного пространства для размещения новых частичек гидратов с промежутками между ними.

По Фере, прочность камня на сжатие $П$ определяется по следующей формуле:

$$П = K\left(\frac{c}{c+e+a}\right)^2,$$

где K — константа, c, e, a — абсолютные объемы цемента, воды и воздуха в смеси.

Следовательно, прочность пропорциональна квадрату объемной концентрации цемента в камне. Формула Фере и ей подобные относятся лишь к тем смесям цемента с водой, в которых водоцементное отношение является оптимальным или больше его. Недостаток этой формулы в том, что в ней принят абсолютный объем исходного цемента, а не абсолютный объем (концентрация) новообразований, который подвержен определенным колебаниям в зависимости от минералогического состава цемента и условий твердения. По мнению Пауэрса, в абсолютный объем новообразований следует включать и объем гелевых пор. А. В. Волженский считает более рациональным устанавливать прочность цементного камня в зависимости от концентрации новообразований по их абсолютному объему. В этом случае наблюдается прямолинейная зависимость между прочностью при сжатии и объемной концентрацией новообразований.

Прочность цементного камня и бетонов в пределах $В/Ц$ от 0,4 до 0,8 приблизительно пропорциональна цементноводному отношению (в пределах 1,2—2,5). Эта зависимость выражается уравнением

$$R_б = AR_ц\,(Ц/В - Б),$$

где A и $Б$ — константы.

С учетом этой зависимости, а также активности того или иного цемента можно определять прочность бетона $R_б$.

Л. А. Кайсер для этой цели предложил уточненную формулу

$$R_б = \left(0{,}23R_ц^{пл} + 100\right) Ц/В - 80,$$

где $R_б$ — кубиковая прочность бетона через 28 сут, кгс/см²; $R_ц^{пл}$ — активность цемента по ГОСТ 310.4—76, кгс/см²; $Ц/В$ — цементно-водное отношение.

Цементы быстрее всего твердеют в воде или в среде, насыщенной парами воды. Медленнее идет твердение в воздушной среде с относительной влажностью воздуха 60—80%, а при относительной влажности 40—50% и ниже оно практически прекращается вследствие испарения воды из капиллярных пор, в которых могут размещаться новообразования. Увлажнение цементного камня или бетона приводит к продолжению реакций гидратации и дальнейшему твердению. Однако для получения плотных и прочных бетонов необходимо создать соответствующую тепловлажностную среду для их твердения в обычных условиях в течение 7—15 сут и предохранять от преждевременного высыхания.

6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОБАВОК НА СКОРОСТЬ ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Температура оказывает очень большое влияние на твердение портландцемента и его производных (шлакового и пуццоланового портландцемента и др.). При температурах от 0 до 5—8° С происходит значительное (в 2—3 раза) по сравнению с твердением при обычных температурах замедление этих процессов, а при температурах ниже 0° С они почти полностью прекращаются. Повышение же температуры твердеющих растворов и бетонов сопровождается большим ускорением роста прочности. Оно становится достаточно заметным уже при температурах 30—40° С бетонных смесей при их твердении в теплые периоды года. В больших же массивах эти температуры могут держаться и в холодное время.

Резкое ускорение процессов твердения цементов и бетонов наступает при температурах 70—95° С и особенно при 175—200° С и выше. Однако такое интенсивное воздействие температуры на твердение цементов, а следовательно, и бетонов проявляется лишь при наличии в них воды в жидком состоянии. Недостаток воды во время твердения при повышенных температурах не только замедляет процессы гидратации, но и снижает прочность и стойкость бетонов. При полном испарении воды процессы твердения прекращаются.

Благоприятное влияние повышенных температур на скорость твердения бетонов послужило основой разработки и широкого применения в практике двух методов их тепловлажностной обработки. Один из них предусматривает обработку твердеющего бетона при температуре обычно в пределах 70—95° С и осуществляется при атмосферном давлении. В этом случае бетон нагревают с помощью пара, электроэнергии, инфракрасных лучей и т. п. Второй метод

основан на тепловлажностной обработке бетонов под давлением насыщенного пара 0,9—1,6 МПа (9—16 ат) и более при температурах 174,5—200° С и выше. Во избежание испарения воды из бетонов при температурах, превышающих 100° С, обработку следует вести в замкнутых емкостях, выдерживающих указанные давления (автоклавы, специальные герметические формы). Нагревают бетоны при этом методе обычно посредством пара соответствующего давления, подаваемого в автоклав из парового котла. Бетоны в герметических формах можно нагревать также с помощью электроэнергии и высококипящих жидкостей.

Обычно с помощью паровой обработки бетонов на современных цементах в течение изотермического прогрева 8—10 ч при температурах 80—95° С достигается (сразу после пропаривания) прочность, равная 60—75% от 28-суточной. При применении быстротвердеющих цементов (БТЦ) продолжительность изотермического прогрева при указанных температурах ограничивается обычно 4—6 ч, так как более длительное пропаривание мало сказывается на дальнейшем росте прочности. Прочность бетонов на портландцементах после пропаривания растет, но она часто оказывается несколько ниже, чем у тех же бетонов, твердевших в нормальных условиях.

Автоклавной обработке подвергают бетоны, изготовленные на цементах, содержащих 30—50% тонкомолотых кремнеземистых материалов (кварцевый песок, вулканические породы и т. п.). В течение 6—8 ч при температурах 175—185° С она позволяет получать бетоны с прочностью, приблизительно равной той, какую они имели бы через 28 сут нормального твердения, если были бы изготовлены из чистого цемента без добавки. Запаривание при температурах 190—200° С и выше позволяет довести продолжительность тепловлажностной обработки до 3—5 ч. При этом важно отметить, что автоклавная обработка позволяет не только резко сократить время твердения бетонов и уменьшить расход цемента, но и получать прочность до 100 МПа и более.

Влияние температуры на интенсивность роста прочности бетонов на цементах разного минералогического состава, кристаллической структуры и степени измельчения проявляется по-разному. При этом играет роль и водоцементное отношение, при котором изготовлены раствор или бетон.

Данные С. А. Миронова и Л. А. Малининой, представленные в табл. 22, свидетельствуют о большой разнице во влиянии тепловлажностной обработки при 80° С на отдельные клинкерные минералы. По этим данным, как и ранее приведенным, наиболее интенсивно твердеют в нормальных условиях и при 80° С C_3S и C_4AF. Вместе с тем тепловлажностная обработка, мало отражаясь на прочности C_2S, способствует интенсификации дальнейшего твердения этого минерала. Как видно, отрицательные результаты получены при твердении C_3A. Однако, как уже отмечалось, минерал этот оказывается полезным в сочетании с другими.

Таблица 22. **Прочность образцов из клинкерных минералов при твердении в различных условиях**

Минералы	Предел прочности при сжатии, МПа (кгс/см²)			
	при нормальном твердении в течение		после пропаривания по режиму 2+6+2 ч при 80 °С	
	28 сут	180 сут	через 3 ч	через 28 сут
C_3S	46,6 (466)	51,2 (512)	19,8 (198)	40,9 (409)
C_2S	4,2 (42)	19,3 (193)	1,9 (19)	15,4 (154)
C_3A	12,4 (124)	0	0	0
C_4AF	38,4 (384)	49,3 (493)	44 (440)	54,6 (546)

Обширные исследования, проведенные в СССР многими учеными, в особенности С. А. Мироновым и Л. А. Малининой, Ю. М. Буттом и В. В. Тимашевым, Л. А. Кайсером и др., показали, что наиболее интенсивный рост прочности бетонов при кратковременном пропаривании их при температурах 80—95° С обеспечивают цементы, содержащие до 50—60% C_3S и 6—9% C_3A. Практика показывает, что в условиях пропаривания целесообразно использовать цементы, содержащие активные минеральные добавки (гранулированные шлаки, трепел, опоки и т. п.).

Следует учитывать также, что C_3A, способствуя быстрому начальному росту прочности при пропаривании, вызывает при последующем твердении к 28 сут недобор прочности по сравнению с той, какой бетон достигает при твердении в обычных условиях. Он тем значительнее, чем больше C_3A в составе цемента.

Бетоны на высокоалитовых цементах целесообразно пропаривать при температурах около 80° С, так как более высокие температуры (90—95° С) хотя и ускоряют твердение в начальные сроки, но вызывают недобор прочности при последующем твердении. Пропаривание при 90—95° С благоприятно влияет на рост прочности бетонов на шлаковых и пуццолановых портландцементах, у которых после

тепловлажностной обработки ускоряется рост прочности, превышающей к 28 сут прочность бетонов, нормально твердевших на этих цементах, на 15—30%.

Современные данные указывают на сложную зависимость поведения разных цементов при тепловлажностной обработке (при 70—95° С) от многих факторов (минералогический состав, микроструктура клинкера, тонкость помола, *В/Ц* и др.) и свидетельствуют о том, что для каждого цемента целесообразно экспериментально определять оптимальный режим тепловлажностной обработки (температуру и длительность).

Л. А. Кайсер и Р. С. Чехова предлагают разделять портландцементы по отношению их к пропариванию при 70—95° С на три группы:

I группа — малоалюминатные цементы с содержанием C_3A до 5%;

II группа — среднеалюминатные цементы (C_3A 6—9%);

III группа — высокоалюминатные цементы (C_3A 10% и более).

Наиболее эффективны в производстве сборного железобетона с применением пропаривания портландцементы II группы и среди них ОБТЦ. Указанные авторы предлагают определять активность цемента в условиях пропаривания прямым экспериментом. Для этого изготовляют балочки размером 4×4×16 см из раствора 1:3 (вяжущее : песок) по ГОСТ 310.4—76. Образцы уплотняют на виброплощадке с частотой колебаний около 3000 в 1 мин и с амплитудой 0,35 мм в течение времени, обеспечивающего при этом максимально возможную степень уплотнения; возможно применение пригруза. Через 2 ч после формования образцы пропаривают по режиму 3+6+2 ч при 80° С. После окончания тепловлажностной обработки образцы расформовывают и далее через 4 ч испытывают по методике ГОСТ 310.4—76.

По полученной прочности на сжатие исследуемый цемент относят к I группе высокоактивных, если прочность достигает 30—35 МПа и выше. Ко II группе относят цементы с прочностью не ниже 25 МПа и к III — низкоактивные цементы с прочностью менее 20 МПа. Последние нецелесообразно применять в производстве сборного железобетона. Обычно к I группе по активности при пропаривании относятся среднеалюминатные цементы (C_3A 7—9%), во II группу входят низкоалюминатные цементы, а в III — высокоалюминатные (C_3A до 12%). Хотя последние отличаются и наиболее интенсивным ростом прочности в первые часы

пропаривания (1—3 ч), но в последующем он быстро затухает. Наиболее же эффективными для производства изделий методами пропаривания являются портландцементы I группы, содержащие до 50—60% C_3S и 7—9% C_3A.

Как уже отмечалось, скорость твердения цементов при пониженных температурах (0—8° С) значительно меньше, чем при обычных температурах (15—25° С). При этом чем меньше активность цемента и больше водоцементное отношение, тем медленнее повышается прочность при пониженных температурах. Поэтому бетоны, твердеющие при указанных и отрицательных температурах (по способу термоса), рекомендуется готовить на быстротвердеющих высокоактивных цементах, содержащих C_3S до 55—60% и более, C_3A 10—13%, C_4AF 5—10% и гипса до 5—7% при тонкости помола до 4000—5000 см²/г.

Интенсификации процессов твердения цементов при пониженных температурах способствует введение в них вместе с водой затворения добавок-ускорителей и в первую очередь хлористого кальция в количестве 1—1,5% массы вяжущего. Если необходимо обеспечить твердение портландцементов при отрицательных температурах, то, по данным С. А. Миронова, В. Н. Сизова и др., целесообразно затворять их водными растворами смеси хлористых натрия и кальция. Например, при температуре твердения бетона до 10° С можно применять незамерзающий раствор, содержащий 3% $CaCl_2$ и 7% $NaCl$. В данном случае наличие хлористого натрия в водном растворе предотвращает его замерзание при температурах до —10° С, а хлористый кальций ускоряет твердение. Для этого используют также растворы нитрита натрия $NaNO_2$ (до —15° С) и поташа K_2CO_3 (от —20 до —25° С). Концентрации солей в растворах должны строго соответствовать тем температурам, при которых будет твердеть бетон; в противном случае возможно нарушение его структуры и ухудшение качества. Поташ и нитрит натрия не вызывают коррозии стали.

Химические добавки применяют иногда для ускорения твердения цементов и бетонов и при обычных температурах. И в этом случае больше всего используют хлористый кальций. Прибегают и к хлористому, и к азотнокислому натрию и др. в количестве до 1—1,5% массы цемента. В первые дни твердения (1—3 сут) они позволяют в 1,5—2 раза повысить прочность твердеющих растворов и бетонов. Вместе с тем следует иметь в виду, что введение их сверх 1,5—2% часто вызывает коррозию стали в железобетоне. Ускорение твердения портландцемента при введении $CaCl_2$ объясняется

его каталитическим воздействием на гидратацию C_3S и C_2S, а также реакцией с C_3A и C_4AF с образованием хлоралюминатов.

Г. П. Иноземцев и В. Б. Ратинов предложили применять в качестве ускорителя твердения цементных бетонов комплексную добавку, представляющую смесь нитрита и нитрата кальция в отношении 1 : 1. Эта добавка, вводимая в количестве 1—3% массы цемента, не только ускоряет его твердение, но и предохраняет от коррозии металл в железобетоне.

Делались попытки ускорить процессы твердения цементов с помощью кристаллических затравок. Получают их, измельчая высушенные портландцементы, твердевшие в течение месяца, до первоначальной тонкости. Затравки в виде гидратированных цементов вводят в количестве 1—3%. Однако широкого применения кристаллические затравки не получили вследствие избирательного их действия.

7. УСАДКА И НАБУХАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ЕГО ВЛАЖНОСТИ

Если предварительно насыщенный водой образец той или иной формы (призма, цилиндр и т. п.), изготовленный из цементного теста, раствора или бетона, поместить в воздушную среду, относительная влажность которой ниже достигаемой при полном насыщении, то образец начнет высыхать. При этом вода вначале будет испаряться из крупных полостей и пор, а затем из капилляров все меньшего диаметра. Испаряться она будет до того момента, когда установится равновесие между содержанием влаги в образце и в окружающей среде (относительная влажность). Вода может испаряться также из образца, не полностью насыщенного водой, но влажность которого выше значения, соответствующего относительной влажности окружающей среды. В абсолютно сухом воздухе свободная, адсорбционно- и цеолитно-связанная вода со временем испаряется из цементного или бетонного образца. Вместе с высыханием образца в нем развиваются большие силы давления (сжатия), обусловливающие уменьшение объема, его усадку. Эти объемные, а следовательно, и линейные деформации сопровождаются сильными напряжениями в материале, которые становятся иногда выше предела его прочности при растяжении и вызывают образование микро- и макротрещин. Чем больше воды испаряется из тела, тем интенсивнее становятся силы давления и тем значительнее усадочные деформации.

Если же цементный или бетонный образец с пониженной влажностью поместить в среду, относительная влажность которой выше равновесной влажности образца, то водосодержание в последнем начинает возрастать. Это сопровождается увеличением объема образца, его набуханием. Подобное же явление наблюдается и при погружении образца в воду. Набухание также сопровождается напряжениями, но меньшей интенсивности.

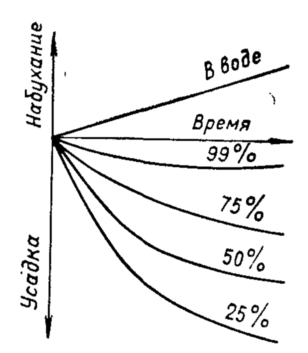


Рис. 45. Набухание и усадка цементных образцов при их твердении в воде и в воздушной среде с различной относительной влажностью (φ= =25—99%)

Эти обратимые изменения влажности цементного камня или бетона, обусловленные колебаниями влажности окружающей среды, а также соответствующие им обратимые деформации возможны при температурах 0—100° С. При более высокой температуре также наблюдаются усадочные деформации, но уже вследствие других причин и, в частности, удаления химически связанной воды из гидратных новообразований.

Рассматриваемые деформации, практическое значение которых особенно важно в области температур от 0 до 50—60° С, называют физическими в отличие от химической усадки, к которой относят контракцию, являющуюся следствием химического взаимодействия цемента с водой. Физические деформации усадки или набухания называют иногда собственными или самопроизвольными деформациями в отличие от тех, которые возникают в теле цементного или бетонного образца под действием внешних сил. Рассматриваемые здесь процессы набухания не следует смешивать с увеличением его объема, вызываемым гидратацией окиси кальция или магния, а также образованием эттрингита.

Схематически явления усадки и набухания цементного камня и бетона при их высыхании или увлажнении, по Лермиту, представлены на рис. 45. Усадку образца цементного камня или бетона, возникающую при их высыхании от водонасыщенного состояния до нулевой влажности, называют иногда полной. Обычно же ее устанавливают при высыхании влажных (водонасыщенных) образцов в воздушной среде с относительной влажностью 50—60%. При этом вначале замеряют длину образцов по окончании влажного

хранения, а в последующем — через определенные промежутки времени, пока образцы находятся на воздухе до момента стабилизации их массы и длины. Основная часть усадочных деформаций приходится при этом на первые 3—4 мес, полная же стабилизация наступает лишь через 1—2 года. Усадочные деформации, определенные в этих условиях, приблизительно в два раза меньше присущих образцам, полностью высушиваемым при 105—110° С. Определения усадочных деформаций при высыхании образцов в воздушной среде более точно отражают деформации бетонов в эксплуатационных условиях. Их недостаток — продолжительность.

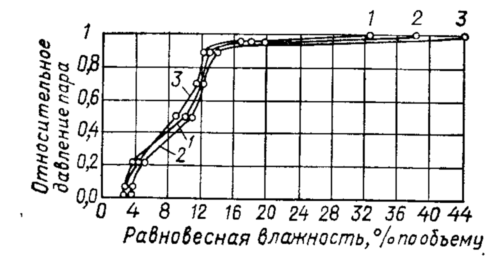


Рис. 46. Кривые десорбции цементного камня, изготовленного при разных значениях В/Ц

1 — В/Ц=0,3; 2 — В/Ц=0,4; 3 — В/Ц=0,5

Пока еще нет общепринятой точки зрения на причины деформаций, возникающих в цементном камне и, следовательно, в бетоне при их высыхании или увлажнении. Н. А. Мощанский, З. Н. Цилосани, А. Е. Шейкин, Фрейсине, Калоусек, Бернал, Лермит, Чернин и др. по-разному объясняют причины рассматриваемых деформаций. Ниже кратко излагаются основные представления о механизме и причинах таких явлений по данным этих и других исследователей.

Для лучшего понимания причин усадки сопоставим данные З. Н. Цилосани о потере влаги цементным камнем во время высыхания с показателями усадки последнего. Эти данные представлены, в частности, на рис. 46 в виде кривой изотермы десорбции цементного камня, изготовленного при разных водоцементных отношениях. Мы видим, что даже при незначительном уменьшении относительной влажности среды начинается интенсивное испарение воды из пор и капилляров диаметром более 20—40 мкм. Но в дальнейшем при относительном давлении пара примерно в пределах 0,9—0,5 МПа вода начинает испаряться намного медленнее, что объясняется затрудненной отдачей воды тонкими капиллярами. Следующий участок относительных давлений на ординате вновь характеризуется повышенной

влагоотдачей, после чего начинается последующий этап незначительного испарения воды, несмотря на большой перепад относительного давления пара в воздухе.

На рис. 47 представлены кривые усадки этих же образцов цементного камня. Сопоставление кривых на этих рисунках показывает, что вода из насыщенного ею камня начинает испаряться уже при относительных давлениях пара в окружающем воздухе, очень близких тем, какие присущи среде, насыщенной паром. При этом вода испаряется из крупных пор без каких-либо усадочных деформаций. Последние возникают лишь с того момента, когда испарение начинается из микрокапилляров диаметром меньше 0,2 мкм при относительном давлении пара порядка 0,98 давления насыщенного пара и ниже.

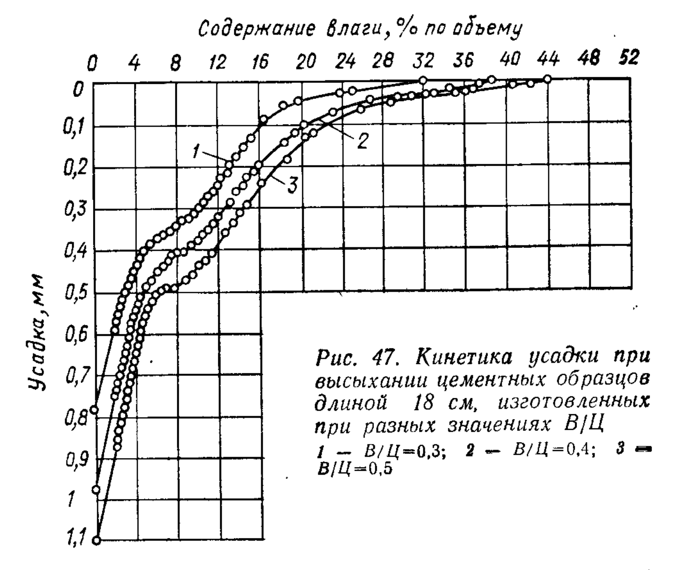


Рис. 47. Кинетика усадки при высыхании цементных образцов длиной 18 см, изготовленных при разных значениях В/Ц

1 — В/Ц=0,3; 2 — В/Ц=0,4; 3 — В/Ц=0,5

Усадочные деформации, по Фрейсине, возникают под действием капиллярных сил и приводят к всестороннему обжатию структурных элементов цементного камня. Деформации последнего являются суммарным выражением упругой деформации структуры, постепенного возникновения и развития микротрещин, вязкого течения структуры.

По А. Е. Шейкину, усадочные деформации, а также ползучесть цементного камня выражены тем слабее, чем меньше в его структуре гелевидных составляющих и чем больше таких компонентов, как крупнокристаллическая

гидроокись кальция, а также непрореагировавшая часть клинкерных зерен.

По мере уменьшения давления пара в окружающей среде начинает испаряться вода из наиболее тонких капилляров, что способствует значительному увеличению капиллярного давления. В целом же силы, вызывающие обжатие структуры цементного камня, начинают уменьшаться, а затем исчезают в момент полного удаления воды из капилляров. Это соответствует приблизительно относительной влажности воздуха 40—45% (относительное давление 0,4—0,45) и диаметру капилляров примерно 50—100 Å. С исчезновением капиллярных сил на смену деформациям усадки, казалось, должны бы прийти деформации набухания. В действительности с понижением влажности усадка камня продолжается, но уже под действием сил, освобождающихся при испарении воды, адсорбированной в гелевых порах, а также содержащейся в кристаллической решетке некоторых слоистых гидросиликатов кальция.

По мнению Чернина, ван-дер-ваальсовы силы, адсорбционно удерживающие воду в гелевых порах, освобождаются при ее испарении и вызывают усадку цементного камня. Причиной же его усадки на конечной стадии высыхания является испарение воды из кристаллов гидросиликатов кальция. Как уже отмечалось, некоторые из них, обладая слоистой кристаллической решеткой, способны отдавать и принимать определенное количество воды, заключенной между слоями решетки, что сопровождается соответствующими изменениями расстояний между слоями.

В частности, К. Г. Красильников показал, что гидросиликаты кальция с отношением C/S = 0,8—1 и содержанием воды до 2,5—2,8 молекулы на 1 молекулу SiO_2 ступенчато теряют часть воды при относительной влажности воздуха 35%. Остальная же часть связанной воды постепенно удаляется при дальнейшем понижении влажности среды.

Исследования Калоусека, Г. Д. Диброва, Н. Н. Скоблинской и др. также показали, что испарение воды из межслоевого пространства кристаллов тобермορита и таких фаз, как CSH (B), сопровождается интенсивной усадкой при наиболее низкой относительной влажности воздуха. Силы, освобождающиеся при испарении воды из гелевых пор, а также из слоистых кристаллов гидросиликатов кальция, настолько значительны, что не только компенсируют набухание системы после исчезновения капиллярных сил, но и вызывают дополнительные деформации усадки.

Как уже отмечалось, если цементный камень или бетон, влажность которого соответствует относительной влажности окружающей среды, поместить в среду с более высокой влажностью, то он продолжает поглощать пары воды, пока не установится новая равновесная влажность. Этот процесс сопровождается увеличением объема, набуханием. Если увлажнять полностью высушенный образец цементного камня, то процесс начинается с заполнения влагой гелевых пор и капилляров, а также промежутков между плоскостями кристаллической решетки. Особенно быстро заполняются поры в камне при погружении его в воду. Но здесь следует подчеркнуть, что водонасыщение полностью высушенного камня, вызывая набухание, не доводит его объем до того, которым обладал образец в водонасыщенном состоянии до сушки. Следовательно, полное высушивание вызывает так называемую необратимую усадку, значение которой достигает 30—50% полной начальной усадки. Причина ее, по-видимому, кроется в образовании и развитии разрывов и микротрещин в системе в процессе усадочных деформаций, а также в усилении сцепления между гелевыми частичками под действием ван-дер-ваальсовых сил. Влияние этих сил при высушивании возрастает вследствие сближения поверхностей частиц твердой фазы и исчезновения экранирующих пленок воды. Не исключено, что на остаточные деформации влияет неполный возврат воды в промежутки между плоскостями кристаллической решетки гидросиликата кальция.

На значение усадки цементного камня, а следовательно, растворов и бетонов влияют многие факторы и, в частности, состав и свойства цемента. Исследования показывают, что цементы с повышенным содержанием окиси кальция (алитовые) и пониженным количеством глинозема (малоалюминатные) отличаются меньшей склонностью к усадке при прочих равных условиях. По А. Е. Шейкину, это объясняется тем, что при твердении образуется значительное количество гидроокиси кальция в виде довольно крупных кристаллов, создающих каркас, уменьшающий усадочные деформации. Этому же способствует и введение в цемент повышенного количества гипса.

Считается, что усадка цементного камня тем больше, чем дисперснее цемент. Но это справедливо лишь для начальных сроков твердения (до 1—2 мес). При дальнейшем же твердении показатели усадки обычно выравниваются.

Из представленных на рис. 48 данных Галлера видно, что увеличение водоцементного фактора от 0,28 до 0,65

способствует возрастанию усадки камня к годичному сроку примерно в два раза. При этом важно также отметить, что при повышенных *В/Ц* усадочные деформации затухают значительно медленнее. Влияние температуры (до 100° С) на усадку относительно невелико, если при этом не изменяется относительная влажность среды. Но обработка цементного камня или бетона паром в автоклавах под давлением, например, 0,8—1,5 МПа (изб.), вызывает резкое уменьшение способности к усадке (в два раза и более). Это следствие «огрубления» тонкой структуры камня с увеличением размеров частиц геля и других компонентов твердой фазы.

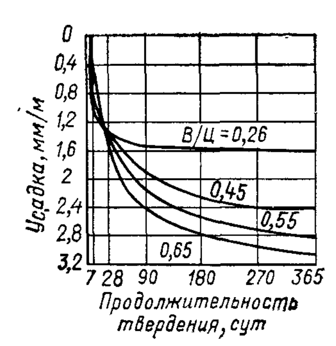


Рис. 48. Усадка цементного камня в зависимости от водоцементного отношения и продолжительности твердения

Усадка и набухание цементного камня значительно возрастают при введении в него хлористого кальция, особенно в количестве более 1,5% массы цемента. Усадка уменьшается, если ввести в цемент прочные порошковидные заполнители. Их зерна обволакиваются при твердении цементным гелем и, воспринимая сжимающие силы при высыхании системы, способствуют уменьшению усадочных деформаций. Но в таких системах, как ячеистые бетоны, где заполнителем является воздух, деформации усадки остаются такими же высокими, как и в обычном цементном камне. Уменьшение усадки при введении в цемент порошковидных заполнителей достигается лишь в том случае, если это не сопровождается увеличением водопотребности смешанного вяжущего. Переход же к системам с мелким и крупным заполнителем, т. е. к бетонам, способствует резкому снижению усадок.

Усадка цементного камня в зависимости от свойств исходных цементов и водоцементного фактора колеблется обычно в пределах 3—5 мм/м. Показатели усадки тяжелых бетонов, изготовленных из этих цементов, в 6—10 раз меньше, чем цементного камня. Показатели же усадочных деформаций растворов в 2—4 раза меньше.

Цементный камень, на длительное время помещенный в воду, набухает. Предполагают, что последнее обусловлено

усилением процессов гидратации и развитием осмотического давления в гелевидных массах. Оно вызывает не только набухание, но и разрывы гелевых оболочек, отдельные частички которых, размещаясь между соприкасающимися зернами цемента, раздвигают их. Показатели набухания цементного камня в воде обычно тем больше, чем меньше водоцементный фактор. Через несколько лет набухание обычно прекращается.

На усадочные деформации цементного камня и бетона значительно влияет их карбонизация под действием углекислого газа CO_2, присутствующего в воздухе в количестве около 0,03%. Карбонизация приводит сначала к переходу $Ca(OH)_2$ в $CaCO_3$, а затем к разложению гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция с образованием карбоната кальция и водных окислов кремния, алюминия и железа.

Карбонизация идет лишь при определенной влажности цементного камня и бетона. Полное водонасыщение прекращает практически карбонизацию. Такое же явление наступает при равновесной влажности цементного камня, соответствующей относительной влажности воздуха 30—40% и менее.

Карбонизация значительно влияет на состав, структуру и объем цементного камня. При образовании в нем карбоната кальция из $Ca(OH)_2$ и CO_2 объем камня должен был бы увеличиться. В действительности же происходит его необратимая усадка, причины которой еще недостаточно выяснены. По мнению Пауэрса, кристаллы гидрата окиси кальция, находящиеся под действием сжимающих сил, в процессе карбонизации растворяются и перестают противодействовать этим силам, что приводит к уменьшению объема системы. Кристаллы же карбоната кальция, образующиеся в свободных промежутках и полостях системы, не воспринимают сжимающих сил и не препятствуют усадке цементного камня. Вместе с тем наличие карбоната кальция приводит к уменьшению обратимых усадочных деформаций закарбонизированного цементного камня, происходящих при изменениях его влажности. Это объясняется огрублением структуры, обусловленным возникновением сравнительно крупных кристаллов углекислого кальция с меньшей, чем до карбонизации, удельной поверхностью[1].

[1] В настоящее время рядом исследователей предложены формулы, устанавливающие зависимость между показателями усадочных деформаций и количеством испарившейся воды из цементного или бетонного образца.

Усадочные деформации измеряют с помощью различных методов и приборов. В лабораторных условиях для этой цели часто применяют оптический прибор ИЗВ-1.

8. СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ ПЕРЕМЕННОМ УВЛАЖНЕНИИ И ВЫСУШИВАНИИ

Если циклы высыхания и увлажнения цементного камня или бетона многократно повторяются, сопровождаясь меняющимися по направлению процессами усадки и набухания, то постепенно накапливаются остаточные деформации, расшатывается структура, увеличиваются объем и пористость системы, а механическая прочность и долговечность бетона снижаются.

Большое значение для выносливости системы против попеременного действия высыхания и увлажнения имеет и значение максимальной усадки, определяемой при полном высушивании водонасыщенных образцов: чем она меньше, тем более стоек материал.

Многократное попеременное увлажнение и высушивание, вызывающее снижение прочности образцов из цемента или бетона на 20—25%, применяют в качестве одного из косвенных методов оценки их стойкости при использовании в конструкциях зданий и сооружений. Однако этот метод является в значительной степени условным, так как высушиванию при 100—110° С до полного обезвоживания и последующему водонасыщению бетоны в конструкциях не подвергаются. Условия службы материалов здесь более благоприятные — деформации усадки и набухания в конструкциях возникают под влиянием значительно меньших перепадов влажности и температуры. В частности, в обычном строительстве редки случаи, когда температура воздуха поднимается выше 50—60° С, а относительная влажность его снижается до 10—20% и ниже. Прибегая же к попеременному увлажнению и высушиванию цементного камня, бетона и других материалов в лабораторных условиях, по количеству выдержанных теплосмен мы получаем сравнительное представление об их стойкости к воздействию этого фактора.

9. ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ

Образование трещин на бетонных и железобетонных конструкциях отрицательно отражается на их долговечности, несущей способности и внешнем виде. Трещины являются результатом напряжений и деформаций, возникающих при

действии механических нагрузок на конструкции, больших температурных и влажностных перепадов в смежных зонах бетонного тела, а также некоторых других факторов.

При возведении массивных сооружений в зимнее время создаются условия для больших температурных градиентов между внутренними (теплыми) и наружными (холодными) зонами бетонного массива. В результате возникают напряжения растяжения в наружной зоне. Как только последние по своей интенсивности превзойдут показатели предельной растяжимости бетона, на поверхности конструкции возникают трещины. Подобное же явление наблюдается и в тех случаях, когда между наружными и внутренними зонами бетонной конструкции создаются значительные градиенты по влажности. При высыхании конструкции на ее поверхности возникают деформации влажностной усадки с тем бо́льшими напряжениями растяжения, чем больше оказывается разница во влажности наружной и внутренней зон массива.

Образование трещин на железобетонных конструкциях зависит как от значения температурно-влажностных градиентов, так и от свойств бетона и, в частности, прочности, модуля упругости, предельной растяжимости, показателей усадки, ползучести и др. Определенное значение имеют размер и форма изделий и конструкций.

Исследования многих ученых (С. В. Александровского, П. И. Васильева, И. Д. Запорожца, Лермита, Ю. А. Нилендера, А. В. Саталкина, Б. Г. Скрамтаева, В. В. Стольникова и др.) показывают, что цементы с приблизительно одинаковыми показателями усадки могут значительно различаться по трещиностойкости. Полагают, что цементы с пониженной скоростью твердения характеризуются меньшей склонностью к трещинообразованию. Поэтому судить о трещиностойкости того или иного цемента только по показателям его усадки нельзя.

Известное представление о трещиностойкости можно получить, определяя ее следующим способом (Лермит и др.). Из цементного теста формуют образец-кольцо внутренним диаметром 90 и наружным 127 мм при высоте 40 мм. Внутри кольца заформовывается стальной сердечник, предотвращающий свободную усадку цементного камня при его высыхании. Цемент в кольце твердеет в условиях 100%-ной влажности среды в течение 20 ± 2 ч. После этого с цементного кольца снимают наружную часть формы и его вместе с сердечником помещают в воздушную среду с относительной влажностью 50 ∓ 5%. Испарение в этих условиях воды

из кольца сопровождается усадочными деформациями, вызывающими через определенный срок образование трещин на кольце. Чем больше времени проходит с момента помещения кольца в сухую среду до образования трещины, тем выше трещиностойкость испытываемого цемента. Этот способ позволяет получать известное представление о сравнительной трещиностойкости разных цементов. Судить же о влиянии цементов на трещиностойкость бетонов можно при одновременном учете и других свойств цементного камня (усадка, прочность, ползучесть и др.).

Важно подчеркнуть, что на один из главных факторов трещиностойкости вяжущих веществ и бетонов — предельную растяжимость — можно оказывать значительное влияние с помощью небольшого количества различных добавок и, в частности, поверхностно-активных. Так, исследованиями А. В. Саталкина, В. В. Стольникова, С. Д. Окорокова, А. А. Парийского, В. Н. Патилеенко и др. установлено, что предельную растяжимость бетона можно повышать в 1,3—1,7 раза, вводя в них, например, термореактивные смолы (С-89 с ССБ или М-70), латексы, кремнийорганические соединения (ГКЖ-10, ГКЖ-94 и др.) в количестве 0,1—2%.

10. ПОЛЗУЧЕСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Ползучестью называется свойство цементного камня или бетона необратимо деформироваться под влиянием длительно действующих в них напряжений, возникающих при действии внешних нагрузок, а также усадки, температурного и других факторов. В зависимости от величины приложенных сил деформация ползучести или постепенно стабилизируется на некотором постоянном уровне, или, непрерывно увеличиваясь, приводит к разрушению тела.

При напряжениях в бетоне до 50—60% предела его прочности при сжатии ползучесть носит линейный характер и обусловливается преимущественно вязким течением материала при малозаметном нарушении его структуры. При напряжениях же, превышающих 50—60% предела прочности при сжатии, в бетоне усиленно развиваются микротрещины и пластические деформации. В пределах этих и более высоких напряжений неупругие деформации развиваются интенсивнее роста напряжений и ползучесть становится нелинейной. Поэтому бетон часто называют упруговязкопластичным материалом. При напряжениях, превосходящих 0,8—0,9 предела прочности бетона, он разрушается.

Ползучесть определяют обычно как разность между полной деформацией бетона и суммой мгновенной деформации и усадки, которая устанавливается на ненагруженных образцах-близнецах к соответствующему моменту времени. Следовательно,

$$\varepsilon_{пз} = \varepsilon_{п} - \varepsilon_0 - \varepsilon_{ус},$$

где $\varepsilon_{п}$ — полная деформация образца при воздействии нагрузки в течение времени t после ее приложения; ε_0 — начальная деформация в момент нагружения; $\varepsilon_{ус}$ — деформация усадки ко времени t.

Количественно деформации линейной ползучести цементного камня или бетона к тому или иному моменту времени оценивают с помощью различных характеристик (по относительной деформации линейной ползучести, по характеристике ползучести, по мере ползучести и др.).

Характеристику ползучести определяют по формуле

$$\varphi(t) = \frac{\varepsilon_{пз}(t)}{\varepsilon_0},$$

где $\varepsilon_{пз}(t)$ — относительная деформация линейной ползучести ко времени t; ε_0 — упругая относительная деформация.

Мера ползучести

$$C_{(t)} = \frac{\varphi(t)}{E_0} = \frac{\varepsilon_{пз}(t)}{\sigma_0},$$

где E_0 — модуль упругой деформации бетона в момент нагружения; σ_0 — значение напряжений в бетоне в момент нагружения

Мера ползучести представляет собой относительную деформацию ползучести, вызванную напряжением $\sigma = 0{,}1$ МПа; ее размерность см²/МПа.

Показатели ползучести бетонов при обычных нагрузках на конструкции часто значительно превосходят показатели усадочных деформаций от высыхания.

Ползучесть цементного камня и бетона может играть как положительную, так и отрицательную роль. В массивном бетоне она способствует уменьшению растягивающих напряжений, появляющихся вследствие усадки и температурных напряжений. В железобетонных колоннах и балках она уменьшает напряжения в бетоне и повышает их в арматуре. Но она способствует также повышенному прогибу железобетонных конструкций, работающих на изгиб, а также уменьшает предварительное напряжение стали в преднапряженных элементах. Эти и другие примеры свидетельствуют о большом практическом значении ползучести различных материалов и в первую очередь цементных бетонов.

Ползучесть бетонов зависит от многих факторов.

В первую очередь следует отметить, что показатели ползучести приблизительно пропорциональны значению нагрузок, характерных для конструкций. Если значение длительной нагрузки на бетон исчислять в процентах предела его прочности при сжатии, то показатель ползучести при нагрузке 50% прочности бетона будет приблизительно в 2 раза больше, чем при нагрузке 25%. Как уже отмечалось, такая пропорциональность сохраняется лишь до нагрузок, составляющих 50—60% предела прочности испытываемого бетона.

Ползучесть в большой мере зависит от *В/Ц*. Она значительно уменьшается у цементного раствора или бетона, изготовленных при *В/Ц* ниже 0,45—0,4. При значениях, равных 0,45—0,6, она возрастает приблизительно прямо пропорционально, а более высокие *В/Ц* влияют на нее меньше. В связи с этим бетоны, изготовленные на цементах пониженной активности, но с малыми *В/Ц*, могут характеризоваться меньшими деформациями ползучести, чем бетоны из высокопрочных цементов при высоких показателях *В/Ц*. Вместе с тем бетоны на быстротвердеющих цементах, достигающие через короткие сроки высокой прочности, соответственно быстро приобретают пониженную ползучесть.

Ползучесть интенсивно развивается в первые сроки после нагружения конструкции (1—3 мес), а затем постепенно затухает и сходит практически на нет, как и усадка, к 1—2 годам. Она в большой степени зависит от достигнутой прочности при твердении цементного камня или бетона перед их нагружением. Чем больше при этом их прочность тем меньше деформации ползучести после их нагружения.

Наконец, на показатели ползучести влияет и влажность цементного камня или бетона. Многие опыты отчетливо показывают, что чем больше влажность бетона, тем больше деформации ползучести; они особенно возрастают у водонасыщенных образцов.

Влияние минералогического состава цементов на ползучесть проявляется не столь сильно. Меньшей ползучестью, как и усадочными деформациями при изменениях влажности, характеризуются алитовые и малоалюминатные цементы, при твердении которых образуется много гидрата окиси кальция и других соединений в виде относительно крупных кристаллических образований.

Ползучесть цементного камня, растворов и бетонов в значительной степени зависит и от условий их твердения. Пропаривание при 80—100 °С способствует некоторому ее уменьшению. Резкое снижение ползучести, а также необратимых деформаций при кратковременных нагрузках наблюдается в результате обработки цементных растворов и бетонов паром под давлением в автоклавах. Это явление, так же как и уменьшение усадочных деформаций при высыхании цементного камня или бетона в результате автоклавной обработки, объясняется огрублением их структуры, что видно по резкому уменьшению удельной поверхности новообразований. Таким образом, тепловлажностная обработка может служить средством регулирования деформаций ползучести и усадки цементных бетонов.

Явление ползучести до настоящего времени не получило общепризнанного истолкования. Некоторые исследователи (А.А. Гвоздев, С. В. Александровский и др.) полагают, что ползучесть связана преимущественно с перераспределением капиллярной и адсорбционно связанной воды (содержащейся в новообразованиях цементного камня) в зависимости от напряжений, возникающих в его теле под влиянием внешней нагрузки. Уменьшение же содержания воды в той или иной зоне камня обусловливает усадку, а увеличение в другой части тела — набухание, что и выражается в конечном счете в деформациях ползучести.

Линейная ползучесть, по гипотезе Фрейсине, А. Е. Шейкина, К. С. Карапетяна, А. В. Саталкина, И. И. Улицкого, — следствие как реологических свойств (вязкости) гелевой структурной составляющей цементного камня), так и капиллярных явлений, протекающих в бетоне. Затухание деформаций ползучести объясняют при этом увеличением во времени вязкости гелевой составляющей цементного камня, уменьшением относительного ее объема, испарением воды из бетона и перераспределением напряжений с гелевой составляющей на кристаллический сросток. Кроме того, в бетонах затухание деформаций ползучести возможно и вследствие перераспределения во времени напряжений с вяжущего на заполнители.

З. Н. Цилосани полагает, что ползучесть обусловливается возникновением и развитием под нагрузкой микротрещин в кристаллических сростках структуры. При этом он учитывает эффект облегчения деформации тел в присутствии воды, а также наблюдения О. Я. Берга и др. за возникновением микротрещин при нагружении бетона еще задолго до потери им несущей способности. Наличие влаги в цементном камне облегчает развитие разрывов и дефектов, что способствует ползучести при пониженных нагрузках.

11 Зак. 663

Это явление усиливается также межкристаллическим вязким течением в затвердевшем цементе.

Как уже отмечалось, и гель состоит из высокодисперсных частичек кристаллической структуры. Как известно, к коллоидным относятся системы, состоящие из частичек размером 50—100—1000 Å, независимо от того, какой они структуры (кристаллической или аморфной). В соответствии с этим А. В. Волженский полагает, что линейная ползучесть, являясь следствием упруговязкого течения цементного камня под действием возникающих в нем длительно действующих напряжений, зависит в первую очередь от степени дисперсности частичек новообразований. Чем меньше размеры частичек цементирующих новообразований и чем больше их удельная поверхность, тем сильнее выражена ползучесть (при прочих равных условиях). Укрупнение же коллоидных частичек должно способствовать уменьшению значений деформаций ползучести при одинаковых напряжениях. При этом необязательно связывать пониженную ползучесть цементного камня лишь с повышенным содержанием тех кристаллических новообразований, которые обнаруживаются с помощью оптического микроскопа. Возможны такие структуры цементного камня, которые при одинаковом количестве крупных, определяемых под микроскопом, частичек будут значительно различаться по показателям ползучести. Это будет зависеть от размера частичек, слагающих гели. При величине преобладающих по размеру частиц цементного геля 50—200 Å возможна повышенная ползучесть системы, при частицах же размером 500—2000 Å она должна быть значительно меньше.

Пониженная дисперсность гелевых частичек способствует уменьшению деформаций ползучести вследствие не только увеличения жесткости системы, но и уменьшения содержания в ней адсорбционно и капиллярно связанной воды. Вода в псевдотвердом состоянии, распределенная в виде пленок толщиной в несколько молекул на поверхностях гелевых частичек, должна увеличивать ползучесть. Капиллярная и свободная вода, способствующая набуханию гелей, также должна облегчать вязкое течение системы под действием нагрузок. Как показывают опыты ряда исследователей, высушивание цементного камня резко уменьшает его ползучесть.

Затухание деформаций ползучести при длительном выдерживании цементного камня или бетона под действием сил, не вызывающих их разрушения, является следствием перераспределения напряжений в системе с более слабых участков на более прочные и упругие, а также вовлечения новых участков системы, воспринимающих нагрузки. При этом должна увеличиваться общая площадь контактов, на которую распределяется нагрузка. Не исключено и вытеснение воды из наиболее напряженных участков системы, способствующее повышению ее вязкости и прочности, как полагают А. А. Гвоздев и С. В. Александровский.

Глава XIII

СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ ПРОТИВ ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ

1. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Бетонные и железобетонные конструкции должны характеризоваться не только механической прочностью и устойчивостью под действием рабочих нагрузок, но и надлежащей долговечностью (стойкостью) под разрушающим (агрессивным) влиянием разнообразных внешних химических и физических факторов.

В зданиях и сооружениях бетоны могут подвергаться отрицательному воздействию в первую очередь:

воды и водных растворов различных веществ, в том числе и газов, вызывающих химическую коррозию;

различных неорганических и органических веществ в жидком и газообразном состоянии — химическая коррозия;

многократно повторяющихся процессов увлажнения и высыхания, а также замерзания и оттаивания (часто в водонасыщенном состоянии) — физическая коррозия;

различных веществ, отлагающихся в порах и капиллярах цементного камня и бетона в результате капиллярного подсоса минерализованных вод и их испарения; кристаллизуясь, они могут вызывать вредные напряжения — физическая коррозия.

Следует подчеркнуть, что разрушающее влияние на бетон различных агрессивных факторов часто усиливается его напряженным состоянием, возникающим под действием механических нагрузок.

Портландцемент и различные его производные, а следовательно, и бетоны на их основе характеризуются относительно высокой стойкостью против действия многих агрессивных факторов, наиболее часто встречающихся при

эксплуатации зданий и сооружений. Тем не менее при неблагоприятных условиях они могут быстро разрушаться, и необходимы мероприятия, защищающие бетонные и железобетонные конструкции от преждевременного выхода из строя.

Различные виды цементов характеризуются различной стойкостью против действия тех или иных агрессивных факторов. Например, цементы с низким содержанием алюминатов кальция характеризуются повышенной стойкостью против действия гипса и других сульфатов и называются поэтому сульфатостойкими. Пуццолановые портландцементы отличаются повышенной водостойкостью и т. д. Поэтому выбирать цементы для бетонов различного назначения следует с учетом не только их прочностных показателей, но и стойкости против действия тех агрессивных сред, в которых должны работать бетонные конструкции.

В этой главе рассматриваются вопросы, связанные преимущественно с воздействием на цементы и бетоны мягких и минерализованных вод.

Проблема долговечности цементов и бетонов еще с конца XIX в. изучалась отечественными учеными, установившими причины и факторы коррозии и предложившими эффективные меры по увеличению стойкости (исследования А. Р. Шуляченко, В. И. Чарномского, А. А. Байкова, В. А. Кинда, В. Н. Юнга и др.)

В. М. Москвин разделяет коррозионные процессы, возникающие в цементных бетонах при действии водной среды, по основным признакам на три группы.

К первой группе (коррозия I вида) он относит процессы, протекающие в бетоне под действием вод с малой временной жесткостью. При этом некоторые составляющие цементного камня растворяются в воде и уносятся при ее фильтрации сквозь толщу бетона.

Ко второй группе (коррозия II вида) относятся процессы, развивающиеся в бетоне под действием вод, содержащих вещества, вступающие в химические реакции с цементным камнем. Образующиеся при этом продукты реакций либо легкорастворимы и уносятся водой, либо выделяются на месте реакции в виде аморфных масс, не обладающих вяжущими свойствами. К этой группе могут быть отнесены, например, процессы коррозии, связанные с воздействием на бетон различных кислот, магнезиальных и других солей.

В третьей группе (коррозия III вида) объединены процессы коррозии, вызванные обменными реакциями с составляющими цементного камня, дающими продукты, ко-

торые, кристаллизуясь в порах и капиллярах, разрушают его.

К этому же виду относятся процессы коррозии, обусловленные отложением в порах камня солей, выделяющихся из испаряющихся растворов, насыщающих бетон. Обычно на бетонные конструкции одновременно воздействуют многие агрессивные факторы, но один из них обычно является основным. Чаще всего — это процессы, вызывающие коррозию II вида.

В. В. Кинд дает более подробную классификацию основных видов коррозии бетона под действием природных вод:

1) коррозия выщелачивания, вызываемая растворением гидрата окиси кальция, содержащегося в цементном камне, и выносом его из бетона;

2) кислотная коррозия — результат действия кислот при значениях показателя pH менее 7;

3) углекислотная коррозия, обусловленная действием на цементный камень углекислоты и являющаяся частным случаем кислотной коррозии;

4) сульфатная коррозия, подразделяемая на:

а) сульфоалюминатную, вызываемую действием на цемент ионов SO_4^{2-} при их концентрации от 250—300 до 1000 мг/л;

б) сульфоалюминатно-гипсовую, также возникающую главным образом под действием сульфатных ионов SO_4^{2-}, но при концентрации их в растворе более 1000 мг/л;

в) гипсовую, которая происходит под действием воды, содержащей большое количество Na_2SO_4 или K_2SO_4;

5) магнезиальная коррозия, подразделяемая на:

а) собственно магнезиальную, вызываемую действием катионов магния при отсутствии в воде ионов SO_4;

б) сульфатно-магнезиальную, происходящую в цементном камне при совместном действии на него ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-}.

Все эти виды коррозии возможны в результате действия не только природных, но и промышленных и бытовых сточных вод. Здесь кроме приведенных видов коррозии может приобрести значение и кислотно-гипсовая коррозия под действием серной кислоты, а также сероводородная коррозия, имеющая свои особенности.

В условиях службы бетонных конструкций в промышленных, сельскохозяйственных и других зданиях и сооружениях бетоны могут подвергаться и другим разнообразным видам коррозии (действию щелочей и других веществ, животных жиров, растительных масел, углеводов, спиртов,

фенолов и т. п.), что надо учитывать всякий раз при использовании бетонов в конструкциях и защите их от повреждений.

Коррозия выщелачивания обусловливается тем, что составляющие цементного камня и в первую очередь гидрат окиси кальция в той или иной степени растворимы в воде. Содержание его в цементном камне через 1—3 мес твердения достигает 10—15%, считая на CaO, а растворимость при обычных температурах—1,3 г/л. Растворимость гидросиликатов, гидроалюминатов и других соединений кальция значительно меньше. Поэтому при действии воды на цементный камень или бетон вначале растворяется и уносится водой гидрат окиси кальция, что сопровождается нарушением их структуры и уменьшением плотности и прочности. После вымывания свободного гидрата окиси кальция и уменьшения его концентрации в фильтрующейся через бетон воде до значения менее 1,1 г/л начинается разложение $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \cdot 3\,H_2O$ с выделением из него гидрата окиси кальция. Примерно при такой же концентрации в растворе окиси кальция (менее 1,08 г/л) начинается также гидролиз соединения $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13\,H_2O$. Эти показатели концентрации CaO в водном растворе (1,1 и 1,08 г/л) называются предельными для устойчивого существования $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \cdot 3\,H_2O$ и C_4AH_{13}; при более низких концентрациях эти вещества разлагаются с выделением из них $Ca(OH)_2$ (гидролиз).

При дальнейшем уменьшении концентрации CaO в воде до значений менее 0,56 г/л и завершении гидролиза указанных соединений начинается разложение C_3AH_{12} и C_3AH_6 и переход их в C_2AH_8, который в свою очередь гидролизуется при концентрациях CaO в растворе ниже 0,36 г/л. Примерно такие же процессы последовательного разложения претерпевают и гидроферриты кальция разной основности. Наиболее устойчивы гидросиликаты кальция типа CSH(B) [C — S — H (I), по Тейлору], разложение которых начинается только при концентрациях CaO в воде менее 0,06—0,08 г/л. При длительном воздействии мягких вод на цементный камень и бетон возможно полное вымывание гидрата окиси кальция с разложением остальных гидратных соединений до аморфных рыхлых гидратов кремнезема, глинозема и окиси железа. Но и частичное вымывание гидрата окиси кальция из бетона или раствора приводит к значительному снижению прочности. Так, по данным В. М. Москвина, выщелачивание CaO из цементного раствора в количестве 15—30% (общего его содержания в цементе) сопровождается уменьшением прочности на 40—50% и более. Иногда о выщелачивании гидрата окиси кальция можно судить по белому налету и потекам на поверхности бетонных сооружений.

Выщелачивающее действие воды зависит от наличия в ней различных растворенных веществ. Наиболее интенсивно растворяется гидрат окиси кальция в мягкой воде, близкой по составу к дистиллированной. Наличие в ней $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ способствует уменьшению растворимости $Ca(OH)_2$, причем тем значительнее, чем больше их в растворе. Концентрация в воде $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ (бикарбонатная щелочность) характеризуется числом мг·экв ионов HCO_3^- (1 мг · экв соответствует 2,8 немецкого градуса).

При высокой временной жесткости в цементном камне может образоваться малорастворимый карбонат кальция по схеме

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

Наличие $CaCO_3$ способствует повышению плотности и коррозионной устойчивости бетона.

В СНиП II-28-73 («Защита строительных конструкций от коррозии») установлены показатели степени агрессивности воды-среды с учетом содержания в ней бикарбонатов, а также плотности бетона и условий эксплуатации сооружений (фильтруемость грунтов, напор воды). Так, для бетонов «нормальной» плотности, изготовленных при $В/Ц = 0{,}6$ и характеризующихся маркой по водонепроницаемости В-4 (см. ГОСТ 4800), в условиях сильнофильтрующих грунтов вода-среда уже становится слабоагрессивной при бикарбонатной щелочности в пределах 1,4—0,7 мг · экв/л (или 4—2°). Увеличение ее содержания или плотности бетона уменьшает опасность коррозии I вида.

Присутствие в водном растворе NaCl и Na_2SO_4 повышает растворимость $Ca(OH)_2$ в воде, и он, следовательно, быстрее вымывается из бетона.

Кислотная коррозия возникает под действием различных неорганических и органических кислот, вступающих в химическое взаимодействие с гидратом окиси кальция, а также с другими соединениями цементного камня Этот вид коррозии в зависимости от силы той или иной кислоты, определяемой показателями концентрации ионов водорода pH, может протекать очень интенсивно. Следует помнить, что цемент характеризуется высокой химической основностью составляющих и, следовательно, способен энергично взаимодействовать не только с кислотами, но и с такими со-

лями, как $Al_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $FeCl_3$ и др., гидролизующимися с образованием сильных кислот.

Значения pH для водных растворов различных веществ следующие:

Насыщенная известковая вода при 25° C	12,4
Насыщенный раствор $Mg(OH)_2$ при 25° C	10,5
Нейтральный раствор	7
Вода, насыщенная CO_2 при 25° C	5,72
1%-ный раствор уксусной кислоты	3,5
0,1 н раствор серной кислоты	1

Под действием той или иной кислоты на цементный камень образуются кальциевая соль и аморфные бессвязные массы $SiO_2 \cdot aq$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$. Для примера можно привести схему действия соляной кислоты на $C_3S_2H_3$ — основной гидросиликат цементного камня:

$$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + mHCl \rightarrow 3CaCl_2 + 2SiO_2 \cdot aq + nH_2O.$$

Так же действуют азотная, уксусная и другие кислоты. Образовавшиеся продукты, растворимые в воде, выносятся ею из бетона, нерастворимые же в виде рыхлых масс остаются. Все это сопровождается снижением прочности бетона, а в последующем и полным его разрушением.

Отрицательное воздействие кислых вод на бетон нормальной плотности в безнапорных сооружениях становится заметным при $pH \leqslant 6{,}5$, а на особо плотный бетон — при $pH \leqslant 4{,}9$—4. Защищать бетон от действия сильных кислот очень трудно. Поэтому изготовляют бетоны, предназначенные для службы в агрессивных кислых средах, на специальных кислотостойких цементах с использованием соответствующих заполнителей.

Углекислая коррозия развивается при действии на цементный камень и бетон воды, содержащей углекислый газ CO_2. При этом вначале идет реакция между $Ca(OH)_2$ цемента и углекислотой с образованием малорастворимого $CaCO_3$ по схеме

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2O.$$

Дальнейшее воздействие H_2CO_3 на цемент приводит, однако, к образованию более растворимого гидрокарбоната:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2.$$

В этой обратимой реакции следует различать углекислоту, связанную в гидрокарбонате $Ca(HCO_3)_2$. Для предотвращения его разложения и обратного перехода в $CaCO_3$ необходимо присутствие в растворе определенного количества так называемой «равновесной» неагрессивной углекислоты. Появление же в растворе «сверхравновесного» количества углекислоты вызывает растворение новых порций $CaCO_3$ и образование $Ca(HCO_3)_2$. Эта избыточная углекислота называется агрессивной. Углекислая коррозия воздействует на бетон тем слабее, чем больше в водном растворе гидрокарбонатов кальция и магния.

Сульфоалюминатная коррозия — разновидность сульфатной. Она возникает при действии на портландцементный камень и бетон вод, содержащих более 300 мг/л сульфатных ионов SO_4^{2-} и ионов хлора менее 1000 мг/л. При большем их содержании в растворах эта коррозия переходит в сульфоалюминатно-гипсовую. Изготовление бетона на сульфатостойком портландцементе резко повышает его стойкость против действия этих веществ.

Коррозия бетонов под действием природных или промышленных вод, содержащих то или иное количество таких солей, как $CaSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, наблюдается достаточно часто. Морская вода, содержащая ряд хлористых и сернокислых солей, также вызывает сульфатную и магнезиальную коррозию. Среднее содержание различных солей в воде «мирового океана» составляет (по Дитмару): NaCl — 27,2; $MgCl_2$ — 3,8; $MgSO_4$ — 1,7; $CaSO_4$ — 1,2 г/л.

Сульфоалюминатная коррозия является следствием взаимодействия гипса с высокоосновными алюминатами кальция, содержащимися в цементном камне, по схеме

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3CaSO_4 + 25H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O.$$

Образование малорастворимой трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция (эттрингита) из твердого C_3AH_6 и растворенного в воде гипса сопровождается увеличением твердой фазы (по сравнению с C_3AH_6) примерно в 4,76 раза. Это вызывает возникновение сильных напряжений в цементном камне, приводящих к нарушению его структуры, деформациям и снижению прочности.

Если в агрессивном растворе содержится сульфат натрия, то вначале с ним реагирует $Ca(OH)_2$ по схеме

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + 2NaOH.$$

В последующем идет образование эттрингита из гипса и алюмината кальция.

Следует обратить внимание на то, что эттрингит образуется только при наличии четырех- или трехкальциевого алюмината, устойчивых при концентрациях гидрата окиси кальция в окружающем водном растворе соответственно не

ниже 1,08 и 0,4—0,46 г/л (считая на CaO). При более низких концентрациях $Ca(OH)_2$ в растворе они разлагаются, образуя двухкальциевый гидроалюминат. При этом исключается и образование эттрингита. На этом основано защитное действие активных (пуццолановых) минеральных добавок, которые вводят в портландцементы для предотвращения сульфоалюминатной коррозии. Активный кремнезем добавок вступает в реакцию с гидратом окиси кальция, выделяющимся из C_3S и отчасти из C_2S во время их взаимодействия с водой при твердении цемента, образуя CSH(B) и снижая концентрацию CaO от 1,2—1,3 до 0,06—0,08 г/л. Поэтому растворы $CaSO_4$, Na_2SO_4 и $MgSO_4$ с концентрацией этих солей в воде примерно до 0,5% для бетонов на пуццолановых портландцементах не опасны. На степень агрессивности этих сульфатов влияет присутствие в растворе NaCl, $CaCl_2$ и др. Они уменьшают возможность образования эттрингита.

Водные растворы с концентрацией $MgSO_4$ более 0,5% разрушают бетоны даже на пуццолановых портландцементах вследствие чистомагнезиальной коррозии, о чем сказано ниже.

При действии на бетон водных растворов с большим содержанием в них Na_2SO_4 и K_2SO_4 наступает преимущественно гипсовая коррозия, причем бетон разрушается вследствие отложения двуводного гипса в порах и капиллярах цементного камня, что приводит к изменению его структуры и разрушению (III вид коррозии по Москвину).

Магнезиальная коррозия. Чисто магнезиальная коррозия цементного камня и бетона наступает под действием на них растворимых солей магния, кроме $MgSO_4$. В этом случае между гидратом окиси кальция цементного камня и, например, хлористым магнием происходит реакция по схеме

$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2.$$

Гидрат окиси магния очень мало растворим в воде, поэтому такая реакция идет до полного израсходования $Ca(OH)_2$ и перехода его в ту или иную растворимую соль, вымываемую из бетона. Гидрат окиси магния образуется в виде бессвязной массы, не обладающей вяжущими свойствами. Под воздействием солей магния возможно разложение гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Все это сопровождается разрушением бетона. Коррозия цемента под действием $MgCl_2$ становится значительной, если концентрация его в воде превышает 1,5—2%. При содержании ионов Mg^{2+} менее 500 мг/л вода считается неагрессивной.

Сульфатно-магнезиальная коррозия — следствие воздействия на цементный камень сульфата магния; в этом случае начальная реакция идет между $Ca(OH)_2$ и $MgSO_4$ по схеме:

$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + Mg(OH)_2.$$

Образование рыхлых масс $Mg(OH)_2$ и кристаллов двуводного гипса особенно тяжело отражается на целостности цементного камня, а следовательно, и бетона. Как уже отмечалось, эта соль начинает оказывать особенно сильное корродирующее влияние на цементы при концентрации ее в водном растворе более 0,5—0,75%.

Близки по своему действию на цементный камень водные растворы сернокислого алюминия $Al_2(SO_4)_3$. Растворы же сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ более агрессивны даже по сравнению с $MgSO_4$. Так, если бетоны на сульфатно-шлаковом цементе достаточно устойчивы против действия 2%-ных растворов $MgSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$, то их коррозия уже возникает в растворах $(NH_4)_2SO_4$ с концентрацией 0,5%.

Влияние на цементный камень растворов хлоридов натрия, калия и кальция (но не аммония) при умеренных их концентрациях не сказывается отрицательно, однако растворы $CaCl_2$ высокой концентрации действуют агрессивно. Все хлориды, накапливаясь в бетоне, вызывают коррозию стали. Это показывает, что при оценке влияния различных веществ на коррозию цементного камня следует учитывать их действие на стальную арматуру. Растворы гидроокисей натрия и калия при концентрациях до 5% заметно не влияют на бетон нормальной плотности.

Для определения стойкости цементов против действия минерализованных вод В. В. Кинд предложил соответствующую методику, по которой из цементно-песчаного раствора состава 1 : 3,5 по массе (цемент : мелкая фракция вольского песка) прессованием готовят призмочки размером 1 × 1 × 3 см. Часть этих образцов после 14-суточного твердения в нормальных условиях помещают в воду, а другую часть — в агрессивную среду на 6 мес. После этого образцы испытывают на излом, по результатам которого устанавливают коэффициент стойкости KC_6, представляющий собой отношение прочности образцов, хранившихся в агрессивной среде, к прочности образцов водного хранения. Цемент признается стойким при действии исследуемого раствора, если показатель KC_6 близок к единице.

Часто стойкость цемента в агрессивном растворе определяют на балочках размером $4 \times 4 \times 16$ см, изготовляемых из раствора нормальной подвижности (при 30 встряхиваниях на столике) состава 1:3 по массе (с вольским песком). Часть образцов после 28 сут нормального твердения (по ГОСТу) помещают в агрессивный раствор, другую же часть — в воду (питьевую). Через 6 мес после этого образцы испытывают на изгиб и сжатие (половинки). Коэффициент стойкости KC_6 определяют делением показателей предела прочности при изгибе (и отдельно при сжатии) образцов, хранившихся в агрессивном растворе, на показатели прочности образцов водного твердения.

Агрессивность природных вод по отношению к бетонам на различных цементах оценивают по СНиП II-28-73, учитывая при этом содержание в них вредных веществ, скорость фильтрации воды через бетон и толщину конструкций. В СНиП даны рекомендации по защите бетонных конструкций от коррозии.

Причиной разрушения бетонных конструкций могут быть некоторые газы, иногда содержащиеся в атмосфере. К их числу относятся сернистый ангидрид, сероводород и др. Присутствие их даже в сотых долях миллиграмма в 1 л воздуха сообщает ему агрессивные свойства. Растворяясь во влаге, конденсирующейся на поверхности конструкций, газы образуют растворы сернистой, сероводородной и некоторых других кислот, вызывающих коррозию бетона. Для его защиты обычно применяют многослойные лакокрасочные покрытия, которые приходится периодически возобновлять (через 3—4 года).

2. АГРЕССИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ НА ЦЕМЕНТ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЗАЩИТА БЕТОНА

Из органических кислот очень агрессивно влияют на портландцементы и бетоны уксусная, молочная, масляная и винная, содержащиеся обычно наряду с другими в пищевых продуктах и отходах от их изготовления.

В таких маслах и жирах, как льняное, хлопковое, тунговое, рыбий жир и т. п., содержатся высокомолекулярные кислоты жирного ряда, насыщенные и ненасыщенные (например, олеиновая, стеариновая, пальмитиновая и др.), в виде сложных эфиров и отчасти в свободном виде. Они разрушают цементный камень, а следовательно, и бетон. Это объясняется тем, что при действии гидрата окиси кальция на жиры и масла они омыляются с образованием соответствующих многоатомных спиртов и жирных кислот. Последние реагируют с $Ca(OH)_2$, образуя соли. Например, из олеина образуются олеат кальция и глицерат кальция. Растворы глицерина также агрессивно действуют на цементные бетоны.

Сырая нефть характеризуется среднеагрессивным воздействием на бетон, минеральные же масла, нефтяные дистилляты слабоагрессивны. Продукты разгонки каменноугольных смол, содержащие фенолы, могут агрессивно влиять на бетон.

Мероприятия, обеспечивающие требуемую долговечность бетонов в условиях агрессивной среды, должны предусматривать:

применение плотных бетонов;

использование специального цемента, который обеспечивал бы сохранность бетона в агрессивной среде, если обычный цемент в плотном бетоне не гарантирует этого;

специальные меры по защите, если применение плотного бетона и специального цемента не обеспечивает его долговечности.

При мягких водах, когда возможно выщелачивание из бетона гидрата окиси кальция, целесообразнее всего применять пуццолановые и шлаковые портландцементы, в которых, как уже отмечалось, активный кремнезем связывает окись кальция в низкоосно́вный малорастворимый гидросиликат типа, по Боггу, CSH (B) [или по Тейлору C — S — — H (I)]. При этом следует учитывать, что бетоны на этих цементах имеют часто пониженную морозостойкость. Вследствие этого пуццолановые портландцементы нельзя использовать в зонах с меняющимся уровнем воды, например в гидротехнических сооружениях.

При сульфатной агрессии целесообразно также применять пуццолановые и шлаковые портландцементы, но тогда, когда бетоны не будут подвергаться частым попеременным замерзаниям и оттаиваниям. В последнем случае следует применять сульфатостойкие портландцементы с пониженным содержанием C_3A (не более 5%) и умеренным содержанием C_4AF При больших же концентрациях сульфатов прибегают обычно к специальным защитным мероприятиям. Иногда в сульфатостойкие портландцементы вводят пуццолановые добавки 5—8%. В тяжелых климатических условиях целесообразно применять чистые высокоактивные цементы без добавок. Это позволяет получать бетоны высокой плотности. Следует отметить, что долговечность бетонов зависит в основном от их плотности.

Сульфатостойкость бетонных изделий резко возрастает при их тепловлажностной обработке в автоклавах под давлением пара 0,8—1,5 МПа (изб.). В этом случае гидрат окиси кальция, взаимодействуя с кремнеземистыми порошковидными добавками и компонентами бетонной смеси, дает малорастворимые гидросиликаты типа CSH(B), а также гидрогранаты $3\ CaO \cdot (Al,\ Fe)_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (6-2\ n)\ H_2O$, характеризующиеся высокой сульфатостойкостью.

Высокая плотность и водонепроницаемость бетонов зависят не только от правильного проектирования их составов, от использования высококачественных заполнителей, но и от введения в них поверхностно-активных добавок — пластифицирующих (типа сульфитно-спиртовой барды), воздухововлекающих и гидрофобизирующих (омыленный древесный пек, абиетат натрия, ГКЖ и т. п.), а также некоторых полимеров в виде замазок, мастик и полимер-растворов.

Если применение соответствующего цемента и придание бетону требуемой водонепроницаемости не позволяет получить бетон, долговечный в той или иной агрессивной среде, то его изолируют от окружающей среды. Для этого прибегают к двух-трехкратной окраске поверхностей битумной эмульсией, покрытию расплавленным битумом, оклейке рулонными материалами типа гидроизола, оштукатуриванию горячими асфальтовыми мастиками и т. п. (см. СНиП II-28-73).

При углекислой агрессивности воды вокруг бетонной конструкции устраивают засыпки из карбонатных пород, способствующие смягчению агрессивности воды при ее фильтрации через эти материалы.

3. ФИЗИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

К числу физических факторов, вызывающих коррозию цементного камня и бетона, относят попеременное увлажнение и высыхание их, которое сопровождается деформациями усадки и набухания материала, отложение растворимых солей в порах цементного камня, попеременное замерзание и оттаивание бетона, особенно в водонасыщенном состоянии.

а. Солевая форма коррозии (III вид коррозии)

Отложение солей в порах цементного камня возможно и при химической коррозии, сопровождающейся, в частности, образованием гидросульфоалюмината кальция, а также

двуводного гипса. В чистом виде солевая форма физической коррозии проявляется в том случае, когда благодаря капиллярному подсосу солевые растворы систематически проникают в поры цементного камня при одновременном испарении из них воды. Концентрация солевых растворов постепенно возрастает до насыщенного состояния, после чего начинается выделение кристаллов, при определенных условиях до предела заполняющих поры. Такой процесс сопровождается сильным давлением кристаллов на стенки пор и капилляров и возникновением напряжений, вызывающих деформации в цементном камне и бетоне и даже их разрушение.

По данным А. И. Минаса, при подсосе растворов разных солей 5%-ной концентрации в течение 3 мес кристаллизационное давление может достигать: при Na_2SO_4 — 4,4; $MgSO_4$ — 3,6; NaCl — 2,7; $CaSO_4$ — 0,09 МПа.

Основными условиями, приводящими к возникновению этого вида физической коррозии, по А. И. Минасу, являются:

наличие в грунте водорастворимых солей (особенно Na_2SO_4, $MgSO_4$, Na_2CO_3) в количестве более 1% или высокий уровень грунтовых вод с минерализацией не менее 3 г/л;

теплота и сухость климата (дневные температуры в июне-августе 28—30° С и выше при относительной влажности воздуха 30% и менее).

В этих условиях происходят подсосы водных растворов через те части фундаментов и цоколей зданий, которые находятся в грунте.

Испарение воды и разрушение стен наблюдается на высоте 10—50 см от поверхности земли. Такая коррозия конструкций отмечается в ряде районов Казахской, Узбекской, Туркменской и других республик Советского Союза.

При особенно неблагоприятных температурных и влажностных условиях в порах цементного камня такие соли, как Na_2SO_4, $MgSO_4 \cdot H_2O$, из безводных или маловодных форм могут переходить в соединения с большим количеством молекул воды ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ и т. п.). Такой переход сопровождается увеличением объема твердой фазы в 1,5—3 раза и возникновением напряжений в теле бетона в десятки МПа, вызывающих большие деформации.

Исследования показывают, что чем больше прочность цементного камня и чем меньше его пористость, особенно открытая, тем выше его стойкость в условиях солевой коррозии. Наименее стойки при этом бетоны на пуццолановых

портландцементах, применять которые в цокольной части зданий нельзя. Для резкого уменьшения влияния солевой физической коррозии бетонные цоколи рекомендуется изготовлять из бетонов высокой плотности на сульфатостойких портландцементах. Можно вводить в бетоны и растворы гидрофобизирующие вещества, например этилсиликонат натрия, хлопковое мыло, мылонафт в количестве около 0,1%. Они способствуют резкому снижению капиллярного подсоса агрессивных растворов в конструкции.

б. Морозостойкость

Высокая морозостойкость цементного камня и бетонов — важнейшее свойство, в большой мере определяющее долговечность различных сооружений, особенно гидротехнических, дорожных, ирригационных.

При эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций возможно попеременное замерзание и оттаивание их в водонасыщенном состоянии. Как известно, объем воды при переходе в лед увеличивается приблизительно на 10%. Естественно, что вода в порах и капиллярах цементного камня при замерзании оказывает большое гидравлическое давление на их стенки, вызывая напряжения растяжения. Многократные теплосмены приводят к постепенному расшатыванию структуры цементного камня и бетона, объемному расширению, появлению трещин и снижению прочности.

Разрушительное действие попеременного замерзания и оттаивания усиливается в тех случаях, когда вода (например, морская) содержит значительное количество различных солей. Наконец, конструкции, находящиеся в напряженном состоянии, при прочих равных условиях подвержены более интенсивному разрушению.

Морозостойкость цементов и бетонов изучали в СССР многие исследователи (О. Е. Власов, Г. И. Горчаков, Г. К. Дементьев, Ф. М. Иванов, А. И. Конопленко, В. М. Медведев, С. А. Миронов, В. М. Москвин, Н. А. Мощанский, Ю. А. Нилендер, Н. А. Попов, П. А. Ребиндер, Б. Г. Скрамтаев, Г. М. Рущук, В. В. Стольников, М. И. Хигерович, С. В. Шестоперов и др.). Ими выявлены закономерности, связанные с этим свойством, разработаны рекомендации и требования к цементам и бетонам, обеспечивающие их высокую долговечность в условиях попеременного замерзания и оттаивания в водонасыщенном состоянии.

Как уже отмечалось, вода, заполняющая цементный камень и содержащая некоторое количество $Ca(OH)_2$ и щелочных соединений в растворенном состоянии, начинает переходить в лед в первую очередь в крупных порах и полостях при температуре 0 и — 1° С. При дальнейшем понижении температуры системы лед начинает образовываться в капиллярах всеуменьшающегося диаметра. В наиболее тонких из них вода замерзает около — 25° С, а в гелевых порах, по некоторым данным,— лишь при — 70° С. Под давлением замерзающей воды и льда на стенки пор и капилляров цементный камень значительно увеличивается в размерах. Это увеличение, особенно в области температур от — 5 до — 20° С, достигает примерно 1—2 мм/м в зависимости от свойств цемента и значения *В/Ц*. При оттаивании объем уменьшается, не достигая, однако, первоначального.

Морозостойкость цементного камня зависит от значения его общей пористости и ее характера. Чем меньше общая пористость, тем выше морозостойкость цементного камня. Уменьшение общей пористости достигается, во-первых, снижением водоцементного отношения при изготовлении бетона и, во-вторых, длительным твердением его до начала циклов попеременного замерзания и оттаивания, во время которого капиллярные поры заполняются гидратными новообразованиями.

Ранее отмечалось, что при *В/Ц* = 0,4—0,45 при значительной гидратации цементный камень почти не содержит капиллярных пор. Пористость его создается в основном гелевыми порами, заполненными водой в псевдотвердом состоянии. Отсюда следует, что бетоны высокой морозостойкости целесообразно готовить при водоцементных отношениях, не превышающих 0,45—0,5. При этом целесообразно применять портландцементы с пониженной водопотребностью, а также вводить в них поверхностно-активные пластифицирующие (ССБ, СДБ и др.) и пластифицирующе-гидрофобизирующие (мылонафт, окисленный петролатум и др.) добавки, способствующие получению бетонных смесей требуемой подвижности при пониженном водосодержании.

Однако наличие капиллярной пористости в цементном камне, преимущественно в начальные сроки его твердения, особенно при *В/Ц*, превышающих 0,5—0,6, может сильно снижать его морозостойкость. В этом случае большое значение приобретает такой фактор, как характер пористости цементного камня. Очень важно, чтобы в цементном камне были равномерно распределенные мельчайшие сферические воздушные поры, замкнутые или частично сообщающиеся с капиллярами. Эти поры создаются с помощью воздухо-

вовлекающих (пенообразующих) добавок, вводимых в бетон в таком количестве, чтобы довести их объем в нем до 3—4% общего объема бетона. Такие сферические поры играют роль запасных емкостей, в которые при расширении во время перехода в лед выдавливается из капилляров вода. Интересно отметить, что при замерзании цементного камня со значительным объемом воздушных пор наблюдается не увеличение, а такое уменьшение объема, которое соответствует температурному перепаду при соответствующем коэффициенте термического сжатия. При последующем же оттаивании объем цементного камня приближается к первоначальному. Воздухововлекающими добавками служат абиетат натрия, омыленный древесный пек и др., вводимые в количестве 0,1—0,25%.

По ряду экспериментальных данных введение воздушных пузырьков в количестве до 3—4% объема бетонов позволяет увеличивать морозостойкость бетонов с 200—400 до 1000—1600 циклов замораживания. Морозостойкость цементного камня повышается также при введении в него гидрофобизирующих добавок в количестве 0,075—0,1% массы цемента (мылонафт, олеиновая кислота и др.). Благоприятное влияние этих добавок объясняется тем, что они затрудняют подсос воды в камень и ее миграцию. Кроме того, они способствуют увеличению количества замкнутых пор, не заполняемых водой при обычном насыщении бетона.

Повышение морозостойкости может быть достигнуто также введением в бетонную смесь кремнийорганических соединений (ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94) в количестве 0,05—0,2% массы цемента. Положительное влияние двух первых соединений обусловлено вовлечением воздуха и гидрофобизацией внутренней поверхности пор цементного камня. При добавке же ГКЖ-94 происходит выделение газов, образующих закрытые поры, поверхность которых также становится гидрофобной.

Таким образом, для повышения морозостойкости цементного камня и бетона применяют добавки:

пластифицирующие, способствующие уплотнению камня вследствие уменьшения его водопотребности при сохранении подвижности;

воздухововлекающие (пенообразователи);

гидрофобизирующие.

Свойства цемента также существенно отражаются на морозостойкости бетонов. Исследования показывают, что повышенная морозостойкость обеспечивается алитовыми портландцементами, содержащими не более 6—8% алюмината кальция. При этом надо строго подбирать оптимальное количество двуводного гипса в цементе с учетом содержания в нем C_3A, а также степени измельчения. В противном случае морозостойкость цемента при твердении уменьшается.

Активные и инертные добавки даже при содержании до 8—10% снижают морозостойкость портландцементов. Тонкость помола цементов не должна превышать 3000—4000 см²/г (по Товарову).

Следует также отметить отрицательное влияние пропаривания бетонов на морозостойкость цементного камня. Это объясняется разрушением тонкопористой структуры и образованием сообщающихся капилляров и пор.

4. ЖАРОСТОЙКОСТЬ И ОГНЕУПОРНОСТЬ ЦЕМЕНТОВ

В некоторых зданиях и сооружениях бетонные и железобетонные конструкции в процессе эксплуатации могут подвергаться длительному воздействию умеренно высоких температур — от 200—300° С и выше. В связи с этим появилась необходимость в жаростойких и огнеупорных цементах и цементных бетонах и конструкциях из них.

Цементный камень — несгораемый материал, он не плавится при температурах до 1000 — 1100° С. Однако заметное температурное воздействие на затвердевшие цементы и бетоны начинает проявляться уже при 150—200° С, оно резко возрастает при 500—700° С и выше. Это вызывает в первую очередь разложение гидратных соединений — гидросульфоалюминатов кальция, а в последующем гидросиликатов и $Ca(OH)_2$, а также изменение прочности, усадочные деформации и т. п.

Поведение различных цементов и бетонов при умеренных и высоких температурах (150—1500° С и выше), а также проблему их использования в жаростойких и огнеупорных конструкциях изучали К. Д. Некрасов, В. М. Москвин, Г. Д. Салманов и др.

По данным К. Д. Некрасова и др., прочность образцов из C_3S после 28-суточного нормального твердения, нагретых при температурах выше 100° С, вначале (примерно до 200° С) увеличивается. Дальнейшее нагревание до 400—450° С уменьшает прочность до того значения, которое присуще образцам, не подвергавшимся нагреванию (28-суточного возраста). Здесь важно отметить, что последующее хранение прогретых образцов в течение месяца в воздушно-

сухих условиях приводит к резкому падению прочности до показателей 60—80% прочности ненагреваемых образцов, хранившихся в нормальных условиях.

Образцы же, нагретые при 550° С и выше, вскоре после термообработки характеризуются относительно небольшим уменьшением прочности, но при последующем хранении на воздухе разрушаются вследствие перехода окиси кальция в $Ca(OH)_2$.

Затвердевшие смеси C_3S с молотым шамотом (1 : 1,5 по массе и др.) менее чувствительны к термообработке при разных температурах. Они сохраняются и при последующем выдерживании в воздушных условиях. При аналогичных условиях термообработки образцы из C_2S оказываются более устойчивыми. Максимум прироста прочности наблюдается в области 200—300° С. Последующее хранение образцов на воздухе почти не отражается на их прочности. У образцов из C_3A прочность падает при нагревании около 300° С, а из C_4AF — около 200° С.

Тепловая обработка образцов из всех минералов сопровождается одновременной дегидратацией новообразований и уменьшением их массы, особенно при температурах выше 250—300° С.

Многочисленные исследования образцов из чистых цементов показали, что при нагревании выше 300° С прочность их уменьшается, причем начинают преобладать деструктивные процессы. Поэтому бетоны на обычных цементах не рекомендуется применять при температурах выше 250—300° С. Обычно и при этих температурах с течением времени прочность уменьшается примерно на 10%.

Значительно снижается прочность цементного камня при нагревании до 500—600° С, что обусловлено разложением гидратных новообразований, в том числе и гидрата окиси кальция. Прочность образцов, подвергнутых нагреванию при 1000 — 1200° С, обычно падает до 35 — 40% начальной. Хранение образцов в воздушной среде после их тепловой обработки при 600 — 800° С и выше приводит к дальнейшему уменьшению прочности и даже к полному их разрушению вследствие вторичной гидратации окиси кальция. Опыты показывают, что колебания в минералогическом составе цементов мало влияют на их поведение в затвердевшем состоянии при тепловой обработке в пределах 150—1000° С.

Чтобы уменьшить вредное влияние свободной окиси кальция на прочность и деформацию цементного камня при нагревании, в цемент вводят различные тонкомолотые до-

бавки (шамот, туф, трепел, кварцевый песок и т. п.) в количестве 0,5—1 ч. по массе на его 1 ч. по массе. Эти добавки при повышенных температурах (600 — 1000° С и более) в ходе реакций в твердом состоянии связывают окись кальция в силикаты, алюминаты и другие соединения, которые практически не реагируют с водой, чем предотвращаются разрушительные деформации цементного камня. Прочность образцов из цементов с добавками при нагревании также снижается, но значительно меньше; при нагреве же до 1000 — 1200° С она часто начинает увеличиваться.

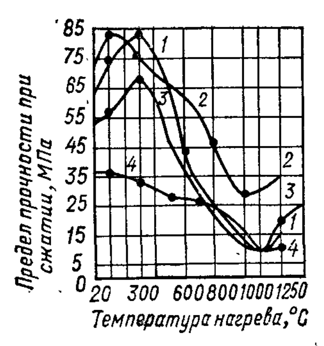


Рис. 49. Изменение прочности цементного камня после нагрева до высоких температур (по К. Д. Некрасову)

1 — портландцемент (без добавок); 2 — портландцемент 40% + шамот 60%; 3 — портландцемент 36% + хромомагнезит 53% + шамот 11%; 4 — портландцемент 36% + магнезит 53% + шамот 11%

На рис. 49 показано, как меняется прочность цементного камня после нагревания до различных температур; при этом исследовали чистый цемент, а также его смеси с различными микронаполнителями. Как видно, добавки, вводимые в портландцемент, повышают жаростойкость затвердевших цементов, а следовательно, и бетонов.

При нагревании цементный камень в интервале температур от 100 до 150 — 200° С вначале расширяется, а затем размеры его уменьшаются до первоначальных (при 250 — 300° С) с последующей усадкой при более высоких температурах. Это наблюдается на образцах из чистого цемента и из смесей его с микронаполнителями. Повторные нагревания одних и тех же образцов приводят к уменьшению усадочных деформаций в десятки раз. Но некоторые добавки увеличивают усадку.

При повторных нагреваниях происходит практически лишь термическое расширение, причем коэффициент линейного расширения в интервале температур 20 — 900° С для цементного камня колеблется в пределах (8 — 12) 10^{-6}. Введение таких микронаполнителей, как шамот и зола-унос, в количестве 1—2 ч. по массе на 1 ч. по массе цемента спо-

собствует значительному уменьшению коэффициента термического расширения [до (6—7) 10^{-6}].

Добавки шамота, хромомагнезита и др. придают затвердевшему цементу значительную огнеупорность, т. е. способность длительно сохранять прочность и стойкость при высоких температурах. Такие смеси применяют для изготовления жароупорных бетонов с показателями огнеупорности до 1400 — 1700° С. При этом в качестве заполнителей бетонов используют материалы соответствующей огнеупорности (шамот и др.).

Глава XIV

РАЗНОВИДНОСТИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Портландцемент состава (%): C_3S 45 — 55, C_2S 25 — 30, C_3A 8 — 13, C_4AF 12 — 18, выпускаемый преимущественно нашей промышленностью, не всегда удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к нему при производстве и применении бетонных и железобетонных изделий и конструкций в некоторых областях строительства. Например, в гидротехническом строительстве предпочтительны цементы с пониженным тепловыделением и более стойко выдерживающие воздействие попеременного замораживания и оттаивания в минерализованных водах.

Портландцемент, используемый при устройстве бетонных покрытий автомобильных дорог, должен характеризоваться не только высокой прочностью и морозостойкостью, но и трещиностойкостью, а также пониженными показателями усадки и набухания при частых изменениях температуры и влажности бетона и т. п.

Возведение бетонных и железобетонных сооружений при отрицательных температурах значительно облегчается при использовании портландцементов, быстро твердеющих в начальные сроки и обладающих повышенным тепловыделением. Быстротвердеющие цементы предпочтительны и при заводском производстве бетонных и железобетонных изделий, так как их применение способствует ускорению оборачиваемости форм и сокращению производственного цикла.

Для более полного удовлетворения специфических требований отдельных видов строительства к свойствам цементов промышленностью организован выпуск особых видов портландцемента. В наименовании этих портландцементов или подчеркиваются их особые свойства (быстротвердеющий, сульфатостойкий, гидрофобный, белый и т. п.), или указываются области их применения (цемент для бетонных покрытий автомобильных дорог, цемент для производства асбестоцементных изделий, тампонажный цемент и др.), или, наконец, указывается их отличие от обычных цементов по химическому составу (кремнеземистый и т. п.).

1. БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) получают совместным тонким измельчением специального портландцементного клинкера и гипса; при помоле допускается введение не более 10% активных минеральных добавок осадочного происхождения и не более 15% доменных и электротермофосфорных гранулированных шлаков, глиежей.

Клинкер быстротвердеющего портландцемента содержит обычно 60 — 65% трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината и ограниченное (до 0,5%) количество свободной окиси кальция. Содержание окиси магния в нем не должно превышать 5%.

Гипс в быстротвердеющий цемент вводят в обычной дозировке: в пересчете на SO_3 не более 3,5% в зависимости от минералогического состава клинкера (содержание C_3A) и от тонкости помола цемента. Для получения быстротвердеющего портландцемента применяют возможно однородные сырьевые материалы с пониженным содержанием MgO, SO_3 и R_2O.

При производстве БТЦ готовят сырьевые смеси с повышенным по сравнению с обычным портландцементом коэффициентом насыщения кремнезема окисью кальция ($KH = 0{,}9 — 0{,}92$), их более тонко измельчают и тщательно гомогенизируют. Клинкер обжигают при несколько более высоких температурах, применяя по возможности беззольное топливо (природный газ, мазут) или высококалорийные каменные угли.

Повышенная прочность быстротвердеющего цемента в первые сроки твердения в значительной мере обусловлена не только минералогическим составом, но и тонкостью измельчения цемента. Быстротвердеющий цемент размалывают до удельной поверхности 3500 — 4000 $см^2/г$ (вместо 2800 — 3000 $см^2/г$ для обычного портландцемента).

По свойствам быстротвердеющий портландцемент отличается от обычного прежде всего более интенсивным

твердением в первые трое суток. Интенсивное твердение цемента в первые сроки возможно при достаточном количестве в нем зерен клинкера тонких фракций (0 — 20 мкм). По данным С. М. Рояка, В. З. Пироцкого и др., суточная прочность цемента в основном зависит от содержания зерен клинкера размером менее 10 мкм, а трехсуточная — до 30 мкм. Процентное содержание указанных фракций клинкера в цементе определяет примерно ожидаемую его одно- и трехсуточную прочность.

Через 3 сут твердения в нормальных условиях прочность БТЦ обычно достигает 60 — 70% марочной. В последующие сроки твердения интенсивность нарастания прочности замедляется, и через 28 сут и более прочностные показатели быстротвердеющего цемента становятся такими же, как и у обычных высококачественных портландцементов. По ГОСТ 10178 — 76 предел прочности БТЦ при испытании балочек из малопластичных растворов через 3 сут должен быть при изгибе не менее 4 и 4,5, а при сжатии не менее 25 и 28 МПа (250—280 кгс/см²) соответственно для марок 400 и 500.

Интенсивность роста прочности изделий из бетонов на быстротвердеющих цементах возрастает в условиях водо-тепловой обработки при 70 — 80° С. При этом через 4 — 6 ч прочность возрастает до 70 — 80% той, какую приобретает бетон в течение 28 сут твердения в нормальных условиях. Более длительное пропаривание, а также тепловлажностная обработка при температурах выше 80° С приводят обычно в последующем к замедленному росту прочности и ее недобору. Она ниже прочности изделий, твердеющих при обычных температурах в течение 28 сут. Поэтому бетоны на таких цементах следует пропаривать при температуре не выше 70 — 80° С с короткой выдержкой.

При хранении на складе быстротвердеющий портландцемент сравнительно быстро теряет активность, и использовать его следует по мере поступления на завод.

Быстротвердеющие портландцементы целесообразно применять при изготовлении высокопрочных, обычных и предварительно напряженных железобетонных изделий и конструкций. Это дает возможность значительно сократить потребность в металлических формах, а в отдельных случаях отказаться и от тепловой обработки изделий. Применение быстротвердеющих цементов для возведения сооружений из монолитного бетона позволяет резко сократить сроки выдержки конструкций в опалубке.

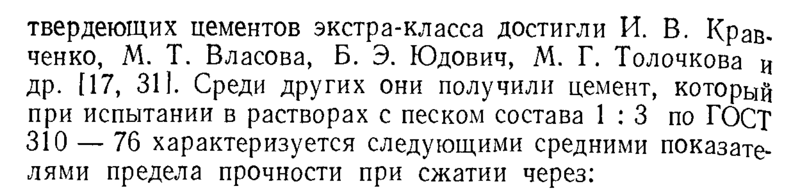
Быстротвердеющие цементы марок 550 и 600 изготовляют тонким измельчением клинкера с расчетным содержанием C_3S 60 — 65% и C_3A не более 8% совместно с добавкой гипса. Минеральные добавки в эти цементы не вводят. Высокая интенсивность твердения в начальные сроки обеспечивается измельчением до удельной поверхности 4000 — 4500 см²/г. При этом содержание фракций цемента размером частиц менее 30 мкм достигает 50—60%, а иногда и более. В процессе помола во избежание появления так называемого ложного схватывания цемента нельзя допускать повышения температуры.

Эти цементы предназначены для изготовления высокопрочных бетонов. При производстве железобетонных изделий сокращается продолжительность тепловой обработки.

И. Ф. Пономарев, В. В. Тимашев и др. предложили производить высокопрочные быстротвердеющие цементы помолом рядового клинкера с сульфоалюминатной добавкой, изготовляемой из продукта после кислотной экстракции глинозема из алюмосиликатных пород. При этой добавке портландцемент является безусадочным, проявляя через 3 сут линейное расширение 0,03 — 0,04%. С увеличением количества вводимой добавки получаются цементы со сроками схватывания до 20—40 и даже 5—10 мин.

В последние годы появились сообщения о цементах с очень высокой начальной скоростью твердения, превосходящей скорость твердения глиноземистого цемента в первые 2 — 10 ч. Применение таких цементов экстра-класса в строительстве имеет исключительно важное значение. Они позволяют отказаться от самого длительного и дорогого процесса тепловлажностной обработки железобетонных изделий на заводах, требующей значительного расхода топлива и больших производственных площадей для размещения тепловых установок (камеры, котельные установки и др.). Экстра-цементы позволяют особенно эффективно решать проблемы возведения зданий и сооружений из монолитного бетона с применением скользящих и переставных опалубок.

При их использовании значительно экономичнее должны решаться задачи зимнего бетонирования. Предпосылкой для этого является то обстоятельство, что бетоны на цементах экстра-класса уже через 4—8 ч твердения при температурах 10 — 15° С могут набирать до 30 — 50% марочной прочности. Как известно, последующее замерзание бетона почти не отражается на конечной его прочности после оттаивания. Важных результатов в решении проблемы быстро-


твердеющих цементов экстра-класса достигли И. В. Кравченко, М. Т. Власова, Б. Э. Юдович, М. Г. Толочкова и др. [17, 31]. Среди других они получили цемент, который при испытании в растворах с песком состава 1 : 3 по ГОСТ 310 — 76 характеризуется следующими средними показателями предела прочности при сжатии через:

2 ч	20—30 МПа
1 сут	40—45 »
3 »	42,5—50 »
28 »	45—53 »

Нормальная густота цемента 35 — 40% при удельной поверхности 4000 — 5000 см²/г. Начало схватывания наступает через 10 — 20 мин, а конец — через 20 — 40 мин.

Прочность при изгибе образцов через 2 ч твердения достигает 5 — 6 МПа (50 — 60 кгс/см²) и на таком уровне остается и через 28 сут.

При твердении образцов на воздухе и в воде в течение 28 сут получаются практически одинаковые показатели прочности при сжатии. Активность цемента снижается при хранении в течение года примерно на 10%. Цемент обеспечивает изготовление бетонных изделий без термообработки.

В США известны цементы, получаемые на основе глиноземистого и портландского цементов и дающие возможность получать бетоны со значительной прочностью через 2 — 3 ч твердения. В Японии выпускаются цементы, которые при испытании в растворах с песком 1 : 2 при *В/Ц* = = 0,6 через сутки твердения в нормальных условиях дают прочность при сжатии более 20 МПа (200 кгс/см²).

Таким образом, сейчас созданы предпосылки к организации массового производства цементов экстра-класса, обеспечивающих исключительные возможности для резкого повышения эффективности строительства из бетона и железобетона.

2. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ И ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

П. А. Ребиндером, С. В. Шестоперовым, В. В. Стольниковым, М. И. Хигеровичем, Б. Г. Скрамтаевым, Ю. М. Буттом, В. И. Сорокером, Т. М. Берковичем, Б. Д. Тринкером и многими другими установлено, что некоторые свойства портландцементов могут быть улучшены, если ввести в них небольшое количество органических поверхностно-активных веществ (ПАВ). При этом, в частности, удается

уменьшить потерю активности цемента при длительном хранении, снизить водопотребность, повысить пластичность растворных и бетонных смесей, уменьшить их расслаивание, водоотделение. Кроме того, введение поверхностно-активных веществ позволяет улучшить некоторые свойства затвердевших растворов и бетонов (морозостойкость, коррозионную стойкость и др.).

Все виды органических поверхностно-активных добавок в зависимости от их влияния на поверхностные свойства цементов и цементного камня разделяют на две основные группы: повышающие смачиваемость цементного порошка водой — гидрофильные и понижающие ее — гидрофобные. В соответствии с этим портландцементы с гидрофильными добавками называют пластифицированными, а с гидрофобными добавками — гидрофобными. Изготовляют также пластифицированно-гидрофобные цементы.

Впервые вводить в цементы пластифицирующие добавки предложил С. В. Шестоперов. Их можно вводить в различные виды портландцемента как при помоле клинкера с гипсом, так и при изготовлении растворных и бетонных смесей. По ГОСТ 10178-76 разрешается предприятиям выпускать портландцементы различных видов и марок с пластифицирующими или гидрофобизирующими добавками по согласованию с потребителями. Предельное количество этих добавок в портландцементах установлено 0,3% массы вяжущего.

До недавнего времени в качестве пластифицирующей добавки чаще всего применяли концентраты сульфитно-спиртовой барды (ССБ). Сейчас применяют сульфитно-дрожжевую бражку (СДБ). Она, как и ССБ, состоит в основном из кальциевых солей лигносульфоновых кислот с примесью редуцирующих и минеральных веществ и воды. Свойства СДБ практически не отличаются от свойств ранее применявшейся ССБ. СДБ выпускает промышленность, подобно ССБ, в виде концентратов: жидких (КДЖ — концентрат дрожжевой жидкий) и твердых (КДТ — концентрат дрожжевой твердый). Свойства СДБ регламентированы ОСТ 81-79-74 (см. также прилож. 1 к СН 406-70).

По ГОСТу раствор из смеси пластифицированного цемента с нормальным песком состава 1 : 3 и *В/Ц* = 0,4 должен обладать такой пластичностью, при которой расплыв образца в виде конуса из этого раствора после 30 встряхиваний на встряхивающем столике был бы не менее 125 мм. Расплыв конуса из такого же раствора на портландцементе не превышает обычно 106—115 мм. Пластифицирующее действие различных добавок на портландцементы целесооб-

разно также устанавливать при расплыве конуса 105—110 мм, но при пониженном водоцементном отношении, что дает возможность оценивать влияние добавки на прочность вяжущего.

По мнению П. А. Ребиндера, частички портландцемента при затворении его водой адсорбируют на своей поверхности молекулы пластифицирующей добавки. Последние благодаря гидрофильности способствуют при этом образованию вокруг цементных частичек водных оболочек, которые препятствуют слипанию гидратирующихся зерен цемента в хлопья (флокулы) и увеличивают подвижность цементного теста, а следовательно, и бетонной смеси.

Пластифицирующие добавки позволяют получать бетоны или растворы заданной удобоукладываемости и прочности с пониженным расходом цемента (на 5—10% меньше) по сравнению с бетонами, получаемыми на портландцементе без добавок. При одинаковом расходе пластифицированного цемента получают бетонные смеси равной подвижности, но при меньшем водоцементном отношении, что способствует увеличению плотности, прочности, морозостойкости и водонепроницаемости бетона.

Вместе с тем введение в цемент органических пластифицирующих добавок отрицательно отражается на скорости гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки, хотя к 28 сут прочность бетонов на цементах с добавками и без них достигает одинаковых показателей. Это несколько осложняет применение пластифицированного портландцемента в заводском производстве бетонных и железобетонных изделий. Вместе с тем новые исследования показывают, что эффект пластификации в большой мере зависит от подбора той или иной добавки в зависимости от минералогического состава и других свойств цемента, а также от количества вводимого пластификатора. Оптимально пластифицированные цементы характеризуются примерно такой же интенсивностью твердения, что и исходные. Это отрицательное влияние некоторых пластифицирующих добавок устраняется также одновременным вводом в бетонные смеси добавок — ускорителей твердения [$CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ и др.]. Например, по данным Б. Д. Тринкера, введение в бетонные смеси 0,15% СДБ массы цемента совместно с $NaNO_3$ или Na_2SO_4 (0,5—1%) не только устраняет замедление твердения, но и в несколько раз повышает морозостойкость бетона.

Пластифицированные портландцементы рекомендуются для бетонных и железобетонных конструкций и сооружений, подвергающихся систематическому замораживанию и оттаиванию или увлажнению в пресной воде и высыханию. При этом необходимо, чтобы цемент по своему химико-минералогическому составу удовлетворял требованиям, предъявляемым к специальным видам портландцемента. Эти цементы наряду с рядовым портландцементом применяют также при возведении обычных монолитных бетонных и железобетонных конструкций, а также при заводском производстве изделий. Если изделия пропаривают, то режим обработки нужно устанавливать опытным путем.

Введение в портландцементы различных гидрофобизирующих добавок предложено М. И. Хигеровичем и Б. Г. Скрамтаевым. В качестве таких добавок в настоящее время находят применение многие вещества; некоторые из них кратко охарактеризованы ниже.

Мылонафт — мазеобразное вещество, состоящее преимущественно из натриевых солей нерастворимых в воде органических кислот, извлекаемых из отходов щелочной очистки керосиновых, соляровых и других дистиллятов нефти.

Асидол — густая жидкость, смесь нефтяных кислот, извлекаемых из щелочных отходов, образовавшихся при очистке масляных и соляровых дистиллятов нефти.

Асидол-мылонафт — мазеобразное вещество, смесь свободных нерастворимых в воде нефтяных кислот и их натриевых солей.

Метилсиликонат натрия (ГЖ-10) и этилсиликонат натрия (ГКЖ-11) являются кремнийорганическими веществами состава $NaO{-}Si\begin{matrix}-O\\-R\end{matrix}$ с радикалом R, соответствующим CH_3 в первом случае и C_2H_5 во втором. Эти вещества являются отходами от производства других кремнийорганических веществ.

ГКЖ-94 — полиэтилгидросилоксан, также кремнийорганическое вещество. Обычно они поступают потребителям в виде водной эмульсии. Порошковидные материалы имеют обозначение ГКП.

Гидрофобные добавки вводят в количестве 0,06—0,3% массы цемента, считая на сухое вещество. Точное дозирование добавок обязательно.

Гидрофобные поверхностно-активные добавки адсорбируются на зернах цемента в виде тончайших (мономолекулярных) слоев и образуют на их поверхности водоотталкивающую пленку, придающую цементу ряд особых свойств.

При недостаточном количестве вводимой добавки цемент приобретает эти специфические свойства лишь частично, а при избыточном количестве увеличивается пористость

цементного камня и снижается его прочность вследствие усиленного вовлечения воздуха в бетонную или растворную смесь. Поэтому при производстве гидрофобного цемента оптимальное количество гидрофобных добавок выявляют опытным путем с учетом их свойств, а также клинкера и минеральных добавок. Гидрофобизирующий эффект дают и такие вещества, как абиетат натрия (СНВ), омыленный древесный пек. Однако применять их менее целесообразно из-за повышенной способности к пенообразованию и вовлечению воздуха в бетонную смесь.

Цементы с гидрофобными добавками отличаются пониженными гигроскопичностью и капиллярным подсосом, способны длительное время сохранять активность при хранении даже в среде с повышенной влажностью воздуха и не превращаться в комки при кратковременном воздействии воды. По ГОСТ 10178—76 цементы с гидрофобизирующей добавкой не должны впитывать в себя воду в течение 5 мин от момента нанесения капли на поверхность вяжущего. В обычный цемент вода впитывается за 1—2 с.

Во время перемешивания растворной или бетонной смеси гидрофобные пленки легко удаляются с частиц цемента зернами заполнителей, в результате чего смесь приобретает способность нормально схватываться и твердеть. Более того, при этом увеличивается однородность смеси, повышается ее пластичность. Последнее объясняется прежде всего смазывающим действием гидрофобных пленок, уменьшающих трение между частицами смеси.

Пластифицирующий эффект гидрофобных добавок проявляется в большей мере в тощих бетонных или растворных смесях и особенно в смесях, содержащих заполнители с неблагоприятным зерновым составом.

В последние годы с успехом начали использовать комплексные гидрофобно-пластифицирующие добавки, содержащие наряду с гидрофобными функциональными группами также и гидрофильные, что придает им универсальность воздействия и на тощие, и на жирные растворные и бетонные смеси. Гидрофобные добавки влияют и на процессы твердения и способствуют образованию цементного камня с более однородной и мелкозернистой структурой. Растворы и бетоны на портландцементах с этими добавками характеризуются меньшей водопроницаемостью и повышенной морозостойкостью. Гидрофобные пленки на поверхности зерен цемента несколько замедляют процессы твердения, особенно в первые сроки, однако это с избытком компенсируется положительными свойствами гидрофобных цементов.

Некоторое замедление скорости твердения гидрофобизированных цементов иногда устраняют вводом в них 0,5—1% хлористого магния или сернокислого алюминия. Для этой же цели разработаны многокомпонентные гидрофобно-пластифицирующие добавки, включающие органические вещества, ускоряющие процессы твердения (о добавках см. также гл. III и XIX). Свойства многих добавок регламентированы нормативными документами.

Портландцементы с гидрофобизирующими добавками целесообразнее всего применять при изготовлении бетонов для гидротехнического, дорожного, аэродромного и других видов строительства, где наиболее эффективно используются его специальные свойства (повышенная водонепроницаемость бетонов, стойкость их против попеременного замораживания и оттаивания, увлажнения и высыхания и др.). Весьма рационально применять гидрофобизированный цемент для облицовки и оштукатуривания зданий. Это уменьшает опасность появления выцветов.

3. СУЛЬФАТОСТОЙКИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ

По ГОСТ 22266—76 к группе сульфатостойких цементов относятся:

сульфатостойкий портландцемент;

сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками;

сульфатостойкий шлакопортландцемент;

пуццолановый портландцемент.

Все эти цементы получают измельчением портландцементного клинкера нормированного минералогического состава без добавок и с добавками. Содержание в клинкере трехкальциевого силиката C_3S, трехкальциевого алюмината C_3A, четырехкальциевого алюмоферрита $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и сумму щелочных окислов рассчитывают по следующим формулам, исходя из данных его химического анализа:

$$3CaO \cdot SiO_2 = 4,07\,(CaO - CaO_{св}) - 7,6\,(SiO_2 - SiO_{2\,св}) - 6,7Al_2O_3 - 1,42Fe_2O_3;$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 = 2,65\,(Al_2O_3 - 0,64Fe_2O_3);$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = 3,04Fe_2O_3;$$

$$R_2O = Na_2O + 0,658K_2O.$$

Химический анализ исходного клинкера и цемента проводят по ГОСТ 5382—73. Содержание различных минералов

Таблица 23. **Минералогический состав клинкеров для сульфатостойких портландцементов**

Показатели	Клинкер для производства цемента			
	сульфатостойкого	сульфатостойкого с минеральными добавками	сульфатостойкого шлакопортландцемента	пуццоланового портландцемента
Содержание, % по массе, не более:				
трехкальциевого силиката	50	Не нормируется		
трехкальциевого алюмината	5	5	8	8
окиси магния	5	5	5	5
Сумма C_3A и C_4AF, % по массе, не более	22	22	Не нормируется	

в клинкерах для сульфатостойких цементов (без добавок и с добавками) должно соответствовать данным, указанным в табл. 23.

Вещественный состав различных видов сульфатостойких цементов должен соответствовать следующим требованиям (табл. 24).

Таблица 24. **Вещественный состав сульфатостойких цементов**

Цемент	Содержание добавок, % массы цемента		
	гранулированный доменный или электротермофосфорный шлак	активные минеральные добавки	
		осадочного происхождения (кроме глиежа)	прочие (включая глиежи)
Сульфатостойкий портландцемент	Не допускается		
Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками	Не менее 10 и не более 20	Не менее 5 и не более 10	Не допускается
Сульфатостойкий шлакопортландцемент	Не менее 21 и не более 60	—	—
Пуццолановый портландцемент	—	Не менее 20 и не более 30	Не менее 25 и не более 40

Таблица 25. **Марки и показатели прочности сульфатостойких цементов**

Цемент	Марка цемента	Предел прочности, МПа (кгс/см²), через 28 сут	
		изгибе	сжатии
Сульфатостойкий портландцемент	400	5,5 (55)	40 (400)
Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками	400	5,5 (55)	40 (400)
	500	6 (60)	50 (500)
Сульфатостойкий шлакопортландцемент	300	4,5 (45)	30 (300)
	400	5,5 (55)	40 (400)
Пуццолановый портландцемент	300	4,5 (45)	30 (300)
	400	5,5 (55)	40 (400)

Гранулированные доменные и электротермофосфорные шлаки по своим свойствам должны удовлетворять требованиям ГОСТ 3476—74 (см. гл. XVI). Содержание в них окиси алюминия не должно превышать 8%. Активные минеральные добавки по своим свойствам должны удовлетворять требованиям ОСТ 21-9-74 (см. гл. XV). При совместном помоле материалов надо вводить двуводный гипс, отвечающий требованиям ГОСТ 4013—74. Его содержание в цементах, определяемое по количеству серного ангидрида SO_3, не должно быть более 3,5%. Тонкость помола цемента должна определяться по ГОСТ 3584—73. При этом при просеивании через сито № 008 должно проходить не менее 85% массы пробы.

По согласованию с потребителем допускается введение в эти цементы при их помоле пластифицирующих или гидрофобизирующих ПАВ в количестве не более 0,3% массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки.

Физико-механические свойства цементов определяются в соответствии с указаниями ГОСТ 310.1—76—ГОСТ 310.4—74.

По ГОСТ 22266—76 сульфатостойкие цементы подразделяются на марки 300, 400 и 500. При этом цементы различных марок должны характеризоваться следующими минимальными показателями (табл. 25). Цемент, которому присвоен государственный Знак качества, должен обладать стабильными показателями прочности при сжатии, причем коэффициент вариации должен быть не более 5% для марки 300 и 400 и не более 3% для марки 500.

Высокая стойкость этих цементов в сульфатных водах обусловлена тем, что в затвердевшем состоянии они содер-

жат пониженное количество высокоосновных гидроалюминатов кальция. Этим устраняется возможность образования значительного количества гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы, вызывающего коррозию портландцементного камня. Развитие коррозионных процессов замедляется также вследствие ограниченного содержания в клинкере C_3S.

Такой портландцемент значительно превосходит по сульфатостойкости рядовые портландцементы, но уступает в этом отношении пуццолановым и шлаковым портландцементам, изготовляемы на основе клинкера того же нормированного состава. Однако эти цементы менее морозостойки. Поэтому сульфатостойкий цемент целесообразнее всего применять в тех случаях, когда одновременно требуется высокая стойкость против воздействия сульфатных вод и попеременного замораживания и оттаивания, высыхания и увлажнения.

Для улучшения свойств этих цементов допускается вводить в них пластифицирующие или гидрофобизирующие добавки в количестве не более 0,3% массы цемента.

Сульфатостойкие портландцементы без добавок или с ограниченным их содержанием следует применять в бетонных и железобетонных конструкциях, в том числе и в предна-пряженных, для тех зон гидротехнических сооружений, где они подвергаются действию сульфатных вод в условиях попеременного замораживания и оттаивания или увлажнения и высыхания (о применении сульфатостойких шлакопортландцемента и пуццоланового портландцемента см. гл. XV и XVI).

4. БЕЛЫЙ И ЦВЕТНЫЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ

Белый и цветные портландцементы отличаются от обычного главным образом белым цветом или окраской чистых тонов, что позволяет использовать их в декоративных целях. В виде растворов и бетонов на белых и цветных заполнителях их применяют для облицовки панелей и блоков, для наружной и внутренней архитектурной отделки зданий и сооружений различного назначения, при изготовлении плит для полов, ступеней, скульптур и т. д., наконец, для изготовления цементных красок.

Грязноватый темно-серый цвет обычного портландцемента обусловлен высоким содержанием в нем окиси железа и таких соединений, как окись марганца, окись хрома и др., заметно влияющих на окраску цемента.

Белый и цветные цементы готовят на маложелезистом клинкере, отличающемся от обычного повышенным содержанием SiO_2 (23,5—25,5%) и Al_2O_3 (5,5—7%), а главное, незначительным количеством окиси железа (до 0,4—0,5%). В лучших образцах белого цемента содержание Fe_2O_3 не превышает 0,25—0,35%, а MnO — 0,005 — 0,015%. Минералогический состав клинкера для белых цементов колеблется в пределах (%) : C_3S 35—50; C_2S 35—45; C_3A 14—17; C_4AF 0,9—1,4. Содержание в нем MgO не должно превышать 4,5%.

Для производства белого и цветного портландцементов используют наиболее чистые разновидности карбонатного и песчано-глинистого сырья. В частности, применяют чистые известняки или мел, содержащие не более 0,15% Fe_2O_3 для белого цемента и 0,25% для цветного, а соединений марганца (в пересчете на MnO) соответственно не более 0,015 и 0,03%. Глинистым компонентом служат каолин, отходы от его обогащения и другие материалы. Для повышения силикатного модуля применяют тонкозернистые белые кварцевые пески, отходы кварцевого песка, получаемые при обогащении каолина, и др. Содержание Fe_2O_3 в глинистом и кремнеземистом сырье не должно превышать 1%, а двуокиси титана TiO_2 — 0,8%.

Производство белого и цветных портландцементов по последовательности технологических операций и видам используемого оборудования мало отличается от производства обычного портландцемента, но оно сложнее и имеет ряд особенностей.

Для предотвращения попадания в сырье случайных включений железистых примесей поступающие на завод известняки обогащают последовательным дроблением и грохочением в воздушно-сухом состоянии или мокрым способом. При этом от перерабатываемой массы отделяют наиболее рыхлые породы, чаще всего содержащие ожелезненные примеси. Чтобы сырьевые материалы, а также белый цемент не загрязнялись при измельчении присадками металлического железа, применяют дробилки и мельницы со специальной трудно истираемой стальной футеровкой или футеровкой из неметаллических материалов (фарфоровые плиты, плиты из базальта, кремнистого песчаника и др.). Из таких же материалов изготовляют и мелющие тела. Сейчас для этой цели широко применяют искусственный материал «уралит».

Сырьевую смесь обжигают во вращающихся печах на беззольном топливе (мазуте или газе). Вследствие почти

полного отсутствия окиси железа в сырьевой смеси жидкая фаза при обжиге, состоящая преимущественно из C_3A, образуется при более высокой температуре (1425—1450°С), чем при обжиге обычного клинкера, и характеризуется большой вязкостью и коротким интервалом температур между ее плавлением и застыванием. Поэтому маложелезистый клинкер обжигают при повышенных температурах— 1600—1650° С. Это приводит к снижению производительности печей, увеличивает расход топлива и снижает стойкость футеровки. Для облегчения обжига в сырьевую смесь целесообразно вводить минерализаторы — плавиковый шпат или кремнефтористый натрий (до 1% массы сырьевой смеси).

При выходе из печи маложелезистый клинкер в какой-то мере сохраняет присущую обычному клинкеру зеленоватую окраску. Чтобы повысить белизну маложелезистого клинкера, его подвергают специальной обработке — отбеливанию, сущность которой заключается в восстановлении присутствующего в клинкере Fe_2O_3 до закиси-окиси Fe_3O_4. Это соединение обладает малой красящей способностью, и его образование способствует устранению зеленоватой окраски и повышению белизны цемента.

Применяют два способа отбеливания клинкера: водяное отбеливание — клинкер непосредственно из печи при температуре около 1300° С выгружают в бассейн с водой, затем высушивают в сушильном барабане при температуре не выше 300° С; газовое отбеливание — клинкер охлаждают в слабовосстановительной газовой среде от 1100—1200 до 200° С в специальном холодильнике.

Белый цемент получают тонким измельчением маложелезистого клинкера совместно с активной минеральной добавкой — белым диатомитом и необходимым количеством гипса.

Цветной портландцемент изготовляют совместным тонким измельчением белого маложелезистого или цветного клинкера, активной минеральной добавки — белого диатомита, красящей добавки (пигмента) и гипса. Цветной клинкер можно измельчать и без красящей добавки. Цветные клинкеры, по предложению П. И. Боженова, получают, вводя в сырьевые смеси небольшое количество соединений кобальта, хрома, марганца и др.

Содержание в белом и цветных портландцементах активной минеральной добавки не должно превышать 6%, а гипса, вводимого для регулирования сроков схватывания и твердения (в пересчете на SO_3),— 3,5%. Правильная дозировка гипса в этих цементах благодаря повышенному содержанию в них C_3A (15—18%) особенно необходима. Белый цемент с пониженным и повышенным количеством SO_3 имеет обычно более низкую прочность. Белизна гипса, активной или инертной минеральной добавки (тонкоизмельченных) должна быть не ниже установленной для цемента данного сорта.

Содержание в цветных портландцементах минеральных синтетических или природных красящих пигментов не должно превышать 15%, а органических — 0,3%. Красящие пигменты для цветных цементов должны обладать большой красящей способностью, высокой стойкостью к щелочам [в частности, к $Ca(OH)_2$, образующегося при твердении цемента], солнечному свету и атмосферным воздействиям. Они не должны содержать вредных для цемента примесей и растворимых солей. Этим требованиям удовлетворяют следующие пигменты: охра, придающая цементу желтый цвет; сурик, придающий красный цвет; двуокись марганца (пиролюзит), обусловливающий черный и коричневый цвет; окись хрома, дающая зеленый цвет; окись кобальта и ультрамарин, придающие голубой цвет; углеродистые пигменты, обеспечивающие черный цвет. При получении белого и цветного цементов можно также вводить пластифицирующие и гидрофобизирующие добавки, не ухудшающие цвет цемента, в количестве не более 0,5% его массы.

По соглашению сторон (поставщика и потребителя), в цветные цементы разрешается вводить стеарат кальция в количестве не более 1% массы цемента или хлористый кальций в количестве не более 2% массы цемента. Эти добавки придают окрашенному декоративному слою изделий постоянную влажность, что способствует стабилизации цвета.

Белый и цветной цементы измельчают до тонкости, при которой при просеивании их пробы через сито № 008 проходит не менее 88% массы цемента.

Белый и цветной цементы схватываются и твердеют несколько медленнее обычных портландцементов. По стандартам (соответственно ГОСТ 965—66 и ГОСТ 15825—70) начало схватывания этих цементов должно наступать не ранее 45 мин, а конец схватывания должен наступать не позднее 10 ч от начала затворения.

По этим же ГОСТам белый и цветные цементы разделяют по прочности на три марки: 300, 400 и 500, которые устанавливают по показателям прочности при изгибе образцов-балочек размером 40×40×160 мм и при сжатии их полови-

нок из раствора состава 1 : 3 (по массе) с нормальным песком, изготовленных и твердеющих в соответствии с требованиями ГОСТ 310.4—76 и испытываемых через 28 сут с момента изготовления.

Качество белого и цветных портландцементов прежде всего определяется их белизной, яркостью и равномерностью окраски. В зависимости от степени белизны белые цементы разделяют на три сорта: высший, БЦ-I и БЦ-II. Устанавливают ее по значению коэффициента яркости, определяемого с помощью фотометров. Эталоном служит сернокислый барий, коэффициент отражения которого не менее 96,3%. По ГОСТ 965—66 коэффициент яркости по BaO для белого цемента высшего сорта должен быть не менее 80%, БЦ-I — 76% и БЦ-II — 72%. По белизне порошок белого цемента приближается к лучшим образцам фарфора, коэффициент яркости которого равен 70—90%.

Цветные цементы должны быть однородны по цвету в пределах утвержденных эталонов для каждого цвета. Эталоны основных цветов цветного портландцемента регламентированы ГОСТ 15825—70 и предъявляются заводами по требованию потребителя. Цветные портландцементы по цвету подразделяют на следующие основные разновидности: желтый, розовый, красный, коричневый, голубой, зеленый и черный. Равномерность окраски цветных цементов обычно устанавливают на глаз, сравнивая цвет цементов, насыпанных рядом на гладкую поверхность и выровненных стеклом. При этом на границе стыков двух или нескольких проб одинакового по окраске цемента не должно быть разницы в цвете.

Белый и цветной цементы характеризуются повышенной усадкой при твердении и пониженной коррозионной стойкостью и морозостойкостью. Усадочные деформации в них возрастают с увеличением содержания белита и трехкальциевого алюмината, активных минеральных добавок и некоторых видов красителей.

Активные минеральные добавки, связывающие гидроокись кальция в малорастворимые гидросиликаты кальция, в значительной мере уменьшают образование выцветов на декоративных облицовках из растворов и бетонов. Этому же способствует и введение в белые и цветные цементы гидрофобизирующих добавок.

Белые и цветные портландцементы необходимо хранить и транспортировать в специальных контейнерах или бумажных мешках.

5. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ ДЛЯ БЕТОНА ДОРОЖНЫХ И АЭРОДРОМНЫХ ПОКРЫТИЙ

Бетон в дорожных покрытиях постоянно подвергается механическим, физическим и химическим воздействиям (температурным и влажностным колебаниям, влиянию дождевых и грунтовых вод и т. п.). Чтобы обеспечить высокую долговечность дорожных бетонов, для их изготовления применяют специальные цементы.

Портландцемент для бетона дорожных и аэродромных покрытий отличается от обычного портландцемента повышенной морозостойкостью, стойкостью против истирающих и ударных воздействий, малой усадкой, повышенной прочностью на растяжение и изгиб.

По ТУ 21—20—32—77 эта разновидность портландцемента по своим свойствам должна отвечать требованиям ГОСТ 10478—76 со следующими специальными показателями:

содержание трехкальциевого алюмината C_3A в клинкере не более 8%;

допускается добавка в этот цемент только доменного гранулированного шлака (ГОСТ 3476—74) в количестве не более 15% по массе;

начало схватывания цемента должно наступать не ранее 2 ч от начала затворения.

По механической прочности эта разновидность портландцемента должна соответствовать маркам 400 и 500 ГОСТ 10178—76 и ГОСТ (310.1—76 — 310.4—76).

Для снижения водопотребности бетонных смесей и повышения морозостойкости бетона на этом цементе полезно вводить в них пластифицирующие, воздухововлекающие и гидрофобизирующие добавки (СДБ, асидол-мылонафт, СНВ, ГКЖ-10, ГКЖ-11 и др.).

6. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Применение портландцемента в производстве асбестоцементных изделий характеризуется рядом особенностей.

При изготовлении асбестоцементных изделий начальная гидратация цемента протекает при очень высоком водоцементном отношении; в процессе производства из сильно обводненной асбестоцементной массы отфильтровывается, отсасывается и отжимается значительное количество воды. Частички цемента должны быть достаточно тонкими, чтобы

Таблица 26. **Значения пределов прочности при изгибе и сжатии**

Предел прочности, МПа (кгс/см²), через, сут			
при изгибе		при сжатии	
7	28	7	28
4,3 (43) 4,7 (47)	5,5 (55) 6 (60)	40 (400) 50 (500)	

удерживаться на волокнах асбеста; вместе с тем излишняя их дисперсность может вызвать повышенную водопотребность вяжущего, отрицательно отражающуюся на обезвоживании и уплотнении изделий. В связи с этим портландцемент по ГОСТ 9835—77 должен иметь тонкость помола, характеризуемую удельной поверхностью не менее 2200 и не более 3200 см²/г.

Клинкер для этого цемента должен содержать (%): трехкальциевого силиката не менее 52, а трехкальциевого алюмината не менее 3 и не более 8. Содержание свободной окиси кальция допускается не более 1, а окиси магния — до 5%.

Для интенсификации помола клинкера допускается введение добавок, не ухудшающих качество цемента, в количестве не более 0,5% массы цемента. Начало схватывания этого цемента должно наступать не ранее 1,5 ч, а конец схватывания должен наступать не позднее 10 ч от начала затворения.

Портландцемент для производства асбестоцементных изделий делят на марки 400 и 500, определяемые на образцах из раствора 1 : 3 по ГОСТ (310.1—76—310.4—76). При этом пределы прочности при изгибе и сжатии должны быть не менее указанных в табл. 26.

Портландцемент для производства асбестоцементных изделий характеризуется практически такими же строительными свойствами, что и обычный портландцемент, и отличается от него более интенсивным твердением и ростом прочности в начальные сроки.

7. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

По ГОСТ 10178—76 в портландцементы с минеральными добавками допускается вводить активные минеральные добавки в количестве не более 10—15% по массе. Как показывают многочисленные исследования, в ряде случаев

введение тонкомолотых малоактивных и даже инертных при обычной температуре добавок до 10—25%, а иногда и больше позволяет полнее использовать клинкерную часть цементов, увеличить плотность бетонов, уменьшить их деформации усадки и набухания, увеличить стойкость против действия агрессивных вод, а также значительно снизить их стоимость.

Как отмечалось ранее, даже при длительном твердении бетонов клинкерные частички размером более 40—60 мкм обычно полностью не гидратируются и выполняют в цементном камне роль микронаполнителя. Клинкерные частички такого размера без существенного снижения прочностных характеристик портландцемента могут быть замещены в нем подобными же частичками, но из других, в том числе и инертных, материалов.

При изготовлении бетонов и растворов низких марок требуются вяжущие сравнительно невысоких марок. При использовании обычных портландцементов расчетное количество цемента для получения бетона или раствора заданной прочности часто оказывается недостаточным для придания бетонной или растворной смеси требуемой удобоукладываемости и исключения водоотделения. Разбавление портландцемента в этом случае добавками-наполнителями позволяет без перерасхода цемента получить требуемую удобообрабатываемость смеси и повысить плотность бетона или раствора.

Наконец, при изготовлении автоклавных бетонных изделий введение в портландцемент кремнеземистых добавок-наполнителей способствует значительному повышению прочности бетонов. При водотепловой обработке бетонов в автоклаве при 175—200° С и 0,9—1,6 МПа (9—16 ат) происходит химическое взаимодействие между клинкерными минералами и измельченными кремнеземистыми добавками (в том числе и кристаллическим кварцем). В результате дополнительно образуется значительное количество цементирующих новообразований, таких, как CSH (B), по Боггу [C — S — H (I), по Тейлору], и гидрогранаты $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n\,SiO_2\,(6-2n)\,H_2O$ и при оптимальном содержании молотых кремнеземистых добавок достигается прочность, значительно превышающая прочность бетонов на исходном портландцементе.

В настоящее время из портландцементов с микронаполнителями наибольшее применение нашли цементы для строительных растворов и песчаные портландцементы для бетонов автоклавного твердения.

Цементы для строительных растворов получают совместным тонким измельчением портландцементного клинкера, необходимого количества гипса и минеральных добавок или тщательным смешением в сухом состоянии раздельно измельченных тех же материалов. В качестве микронаполнителей в этом цементе могут использоваться многие материалы, однако лучшие результаты позволяют получать те, которые характеризуются высокой прочностью и плотностью. Малопрочные рыхлые влагоемкие материалы увеличивают водопотребность цементов, что вызывает значительное снижение их прочности и морозостойкости. При изготовлении цементов совместным помолом твердые добавки (например, кварцевый песок) играют роль абразива по отношению к клинкеру, способствуя более тонкому измельчению его частиц, а следовательно, быстрой их гидратации в начальные сроки твердения. При этом частички твердых добавок, достигая при помоле размера 30—100 мкм, замещают в цементе клинкерные частички тех же размеров и выполняют роль микронаполнителя в общей массе вяжущего.

По ТУ 21—21—8—77 в качестве минеральных добавок разрешается использовать:

активные минеральные добавки (ОСТ 21—9—74);

шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные (ГОСТ 3476—74);

золошлаковые отходы (ТУ 34—4614—71);

кварцевый песок, содержащий кремнезем в количестве не менее 90%, глинистые, илистые и пылевидные фракции размером до 0,05 мм не более 3%;

пыль электрофильтров клинкерообжигательных печей, содержащую щелочные окислы не более 6% (в пересчете на Na_2O по формуле $Na_2O + 0{,}658\ K_2O$);

кристаллические известняки, гипсовый камень, содержащий не менее 65% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

По данному ТУ рекомендуются следующие составы цементов для строительных растворов и низкоцементных бетонов:

клинкер не менее 40%, активная минеральная добавка или известняк не более 60%;

клинкер не менее 30%, активная минеральная добавка не менее 20 и не более 30%, известняк или кварцевый песок не более 50%;

клинкер не менее 10%, шлак доменный или электротермофосфорный гранулированный не более 70%, активная минеральная добавка не менее 20 и не более 30%;

клинкер не менее 40%, активная минеральная добавка не более 20%, золошлаковые отходы не более 70%.

По ТУ допускается применение и других составов (с пылью электрофильтров). Для улучшения качества этих цементов разрешается введение в них пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок, содержание которых подбирается опытным путем. Начало схватывания цементов должно наступать не ранее 45 мин, а конец должен наступать не позднее 15 ч от начала затворения. Тонкость помола должна характеризоваться проходом через сито № 008 (ГОСТ 3584—73) не менее 88% массы просеиваемой пробы. Содержание серного ангидрида SO_3 не должно превышать 3,5% массы цемента. Предел прочности балочек размером 4× 4× 16 см (ГОСТ 310.4—76), испытанных через 28 суток с момента изготовления, при изгибе должен быть не менее 1,7 МПа (17 кгс/см²), а при сжатии их половинок — не менее 15 МПа (150 кгс/см²).

Песчаные портландцементы обычно получают совместным помолом клинкера и песка с необходимой добавкой гипса (до 3,5% SO_3 в расчете на клинкерную часть). Соотношение между клинкером и песком устанавливают опытным путем (25—60% песка массы цемента).

Как показали многие исследования, особенно эффективно изготовлять песчаный портландцемент путем помола портландцементного порошка (не клинкера) с кварцевым песком до удельной поверхности 2500—3500 см²/г и более. В этом случае зерна песка, выполняя роль мелющих тел, обеспечивают переход клинкерных частиц в тонкие и тончайшие фракции, способные взаимодействовать с водой в наиболее короткие сроки твердения, в то время как частички песка остаются преимущественно в виде более грубых фракций.

При таком способе получения песчаный портландцемент с добавками 25—35% песка при твердении в нормальных условиях обладает практически теми же прочностными характеристиками, что и исходный портландцемент. Его можно наряду с портландцементом применять для изготовления бетонов, твердеющих при обычной температуре, или подвергаемых пропариванию при атмосферном давлении. Песчаный портландцемент выгодно отличается от исходного меньшим тепловыделением и пониженными влажностными деформациями.

При обычных температурах твердения и при пропаривании при 90—95° С взаимодействие измельченного кварца с выделяющимся при твердении портландцемента гид-

ратом окиси кальция незначительное. Поэтому песчаный цемент следует рассматривать прежде всего как специальное вяжущее вещество для бетонов автоклавного твердения, и его целесообразнее всего готовить на клинкере с повышенным содержанием силикатов кальция. Вводя оптимальное количество молотого кварцевого песка, можно получить цементы практически одинаковой активности при любом соотношении в клинкере между трех- и двухкальциевым силикатами. Однако следует учитывать, что в алитовый цемент можно ввести повышенное количество песка.

Применение песчаного портландцемента с добавкой 40—50% молотого песка при запаривании в автоклаве под давлением 0,9—1,6 МПа позволяет получать изделия при расходе клинкерной составляющей 200—250 кг/м³ с прочностью 60—100 МПа и более.

Глава XV
АКТИВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ И ПУЦЦОЛАНОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

1. АКТИВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ

Активными минеральными добавками называют тонкоизмельченные природные или искусственные материалы, вводимые в известковые вяжущие и цементы для улучшения их свойств и придания специальных качеств.

Природными считают добавки, получаемые из пород осадочного и вулканического происхождения. Они относятся к так называемым кислым добавкам. Среди искусственных имеются как кислые (глиниты, золы и т. п.), так и основные добавки, например доменные и электротермофосфорные шлаки, а также белитовый (нефелиновый) шлам.

В этой главе рассматриваются только кислые кремнеземисто-глиноземистые активные добавки. Сами по себе они не способны твердеть, но в смеси с воздушной известью образуют вяжущие вещества, твердеющие при обычных температурах в воздушно-влажной или водной среде. Это обусловливается способностью кислых добавок взаимодействовать с гидратом окиси кальция, содержащимся в гашеной воздушной извести, и давать водостойкие цементирующие новообразования.

В прошлом некоторые кислые кремнеземисто-глиноземистые активные добавки вулканического происхождения называли пуццоланами. В соответствии с этим смеси извести с активными вулканическими добавками стали называть известково-пуццолановыми цементами.

Известково-пуццолановыми вяжущими веществами часто считают смеси воздушной извести с любыми кислыми активными добавками (природными и искусственными). Кислые активные добавки называют также гидравлическими.

Введение кислых добавок в портландцементы способствует улучшению ряда его технических свойств (водостойкости, сульфатостойкости), снижает экзотермию. При этом гидрат окиси кальция, выделяющийся при твердении портландцемента, связывается добавками, образуя малорастворимые соединения.

Портландцемент с кислой добавкой называют пуццолановым. Активные минеральные добавки, получаемые искусственно и содержащие в своем составе до 30—50% окиси кальция в виде силикатов, алюминатов и ферритов, способных к гидролизу и гидратации под воздействием активизаторов, относят к материалам со скрытыми гидравлическими свойствами. Это доменные и некоторые другие гранулированные шлаки с высоким содержанием стекловидной фазы, по химическому составу отвечающей составу низкоосновных силикатов и алюминатов кальция.

а. Природные минеральные добавки

Природными минеральными добавками осадочного происхождения являются диатомиты, трепелы, опоки и глиежи.

Диатомиты и трепелы по внешнему виду мало различаются и представляют собой легкие пористые малопрочные породы светло-серого или желтовато-серого цвета, окрашенные иногда в темные тона органическими примесями. Эти породы часто перемешаны с песком, глинами, карбонатными породами и т. п. Встречаются диатомиты и белого цвета (кисатибский). Объемная масса (в кусках) диатомитов и трепелов в зависимости от степени уплотнения и содержания указанных примесей обычно колеблется в пределах 400—1000 кг/м³, причем у трепелов она выше, чем у диатомитов.

Опоки — более тяжелые и плотные породы объемной массой 1200—1600 кг/м³. Это уплотненные разновидности диатомитов и трепелов иногда значительной прочности.

Плотность диатомитов, трепелов и опок колеблется в пределах 1,8—2,4 г/см³. Наименьшей плотностью обладают наиболее чистые диатомиты. Природная влажность этих пород значительно колеблется в зависимости от времени года, погоды и глубины залегания. У чистых рыхлых диатомитов и трепелов зимой и осенью влажность может достигать 30—40 и даже 50%, снижаясь летом до 15—25% (по массе сухого материала). Более плотные разновидности характеризуются меньшей влажностью. Искусственно высушенные диатомиты и трепелы в силу своей гигроскопичности при хранении в воздушной среде постепенно увлажняются до 5—10% и более в зависимости от относительной влажности воздуха. Диатомиты и трепелы при размешивании с водой распускаются, давая диатомовое (трепельное) молоко или тесто.

Диатомитовые породы преимущественно состоят из мельчайших панцирей диатомовых водорослей (диатомей). Панцири диатомей размером 2—7 мкм представляют собой водную модификацию кремнезема—опала, содержащего до 10% воды. В нем могут присутствовать субмикроскопические кристаллы β-кристобалита. Трепелы состоят в основном из скоплений мельчайших шариков вторичного водного кремнезема (опала) размером 2—5 мкм. По мнению многих исследователей, трепелы образовались из диатомитов в результате метаморфизации под влиянием различных геологических факторов, что привело к разрушению и растворению панцирей в воде и образованию шариков из вторичного кремнезема.

Все рассматриваемые породы осадочного происхождения близки по химическому составу (табл. 27). Они содержат обычно (%): 70—90 кремнезема, 3—10 глинозема, 1—3 окиси кальция (в отдельных случаях до 10—20), 1—3 щелочей; потери при прокаливании их составляют 2—8%. Эти породы, часто в виде крупных месторождений, широко распространены в европейской части СССР, на Урале и в Сибири.

Глиежи представляют собой «горелые» породы, образовавшиеся в результате обжига межугольных глин при самовозгорании угля под землей. Глиежи по своим физическим и химическим свойствам подобны глинам, обожженным при 800—1000° С. Они характеризуются иногда неоднородностью, что необходимо учитывать при их использовании.

Таблица 27 **Химический состав и активность кислых минеральных добавок**

Добавки	Содержание, %							Активность, мг CaO (по ГОСТ 6289—63)
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO+MgO	щелочи	п.п. п.	SO_3	
Природные вулканического происхождения								
карадагский трас (Крым)	71,4	11,1	1,1	2,8	3,9	11,8	—	120
артикская туфовая лава (Армения)	64,9	15,8	5,7	4,8	7,9	0,5	—	—
нальчикский пепел (Армения)	70,4	12,1	1,7	5,3	3,2	6,9	—	50—94
анийская пемза (Армения)	66,5	15	2,7	2,3	8,3	2,8	—	53
Природные осадочного пронсхождения:								
брянский трепел (Брянская обл.)	83,1	8,2	2,7	2,5	—	2,2	—	371
вольская опока (Саратовская обл.)	81,7	7,3	4	2,2	2,1	3,3	—	343
инзенский диатомнт (Пензенская обл.)	84,32	5,44	3	1,1	1,21	4,11	—	—
добужский трепел (Брянская обл.)	86,8	5,9	2,8	0,9	—	1,8	—	320
сенгилеевский трепел (Средняя Волга)	80,7	7,9	3,1	2,5	—	3,6	—	318
кисатибский диатомит (Грузия)	93,6	1,9	0,4	2,5	—	0,6	—	303
камышловский диатомит (Урал)	76,5	8,3	4,9	2,9	—	8	—	272
Искусственные:								
сиштоф	79	3,7		—	—	13,7	2	380
глинит	69,4	14,4	7,9	4,5	1,3	2,3	—	75
Золы от сжигания:								
подмосковного бурого угля	35—55	20—45	2—20	3—8	—	2—5	1—3	50—100
торфа	30—50	6—15	5—15	10—40	—	4—8	1—3	50—100
сланцев	30—60	15—30		20—40	1—8	5—10	5—10	—

Примечание. Активность добавок дана по количеству CaO, мг, поглощенной 1 г добавки из водного раствора извести в течение 30 сут (15 титрований).

В них может содержаться некоторое количество несгоревшего топлива (до 2—3%). Плотность глиежей равна 2,4—2,7 г/см³, а объемная масса (в куске) — 1400—2500 кг/м³. Прочность на сжатие может колебаться в пределах 20—60 МПа.

Большие залежи глиежей имеются в Кузнецком бассейне (Сибирь), в Узбекистане и других местах.

К природным минеральным добавкам вулканического происхождения относят вулканические пеплы, туфы, пемзы, трасы и др. При извержении вулканов из их кратеров кроме изливающейся лавы выбрасывается огромное количество раскаленных обломков горных пород разной величины и мельчайших пылевидных частиц лавы. Более крупные обломки выпадают на склонах вулканов, мельчайшие же частицы охлаждаются воздухом и осаждаются на землю в виде вулканического пепла. Если вулканический пепел сохраняет при этом землисто-рыхлое строение, то его часто называют пуццоланой; если же он в результате вторичных процессов превращается в пористую камневидную породу, — то вулканическим туфом. Сильно метаморфизованные разновидности вулканических туфов, характеризующиеся значительной плотностью и прочностью, называют трасами, а застывшую, сильно поризованную выделившимися при охлаждении газами лаву, — пемзой.

Витрофиры представляют собой плотную каменную породу порфировой структуры, состоящую в основном из темного вулканического стекла.

Большие количества вулканических пород встречаются в Армении и некоторых других республиках и районах СССР.

По химическому составу добавки вулканического происхождения состоят в основном из кремнезема и глинозема (70—90%), в них присутствует небольшое количество CaO и MgO (2—4%), щелочей Na_2O и K_2O (3—8%) и гидратной воды, удаляемой при прокаливании (5—10%). По фазовому составу они представляют собой смесь частично аморфизованного стекла (50—80%) и некоторых силикатов и алюмосиликатов, а также их гидратов в кристаллическом состоянии. Обычно в них содержатся и различные примеси.

Вулканические пеплы встречаются часто в виде смеси пылеватых частиц (меньше 0,15 мм) в количестве 60—65% и более, а также пемзовидных частиц песка и щебня (0,15—70 мм) средней твердости. Туфы по размалываемости относятся к породам средней твердости, а трасы — к твердым породам.

Плотность вулканических пород колеблется в пределах 2,3—2,6 г/см³. Объемная масса туфов (в куске) равна в среднем 1200—1500, трасов — 1800—2000 и пемзы — около 500 кг/м³.

б. Искусственные кислые активные минеральные добавки

К добавкам этого рода относят:

активные кремнеземистые отходы;

обожженные глины (глинит, цемянки, пылевидные отходы, образующиеся при обжиге керамзита и аглопорита, горелые породы);

топливные золы и шлаки.

Кремнеземистым отходам присущи значительные колебания по химическому составу. Они, в частности, нередко содержат повышенное количество серного ангидрида.

Цемянка, глинит, керамзит, аглопорит, горелые породы представляют собой обожженную глину. Их плотность колеблется в пределах 2,3—2,6 г/см³. Цемянка — порошок, получаемый тонким измельчением боя кирпича, черепицы и т. п.

Глинит — тонкий порошок, получаемый измельчением специально обожженной при 600—800° С глины с повышенным содержанием в ней каолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Обжиг ведут до возможно полного превращения химически малоактивного каолинита в метакаолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, обладающий значительной активностью при взаимодействии с гидратом окиси кальция и водой. Для каждой глины имеется своя оптимальная температура обжига, выше и ниже которой химическая активность обожженного продукта заметно снижается.

Керамзит и аглопорит — легкие заполнители бетонов, получаемые в виде вспученных пористых гранул или кусков путем обжига глинистых материалов при 1000—1200° С. Пылевидные частицы, образующиеся при обжиге керамзита и аглопорита или иногда получаемые специально их измельчением, часто подобно цемянкам обладают свойствами активных минеральных добавок.

Горелые породы получаются в результате обжига глин, содержащихся в так называемых «пустых» породах, сопровождающих угольные месторождения и выбрасываемых в отвалы (терриконики) при добыче угля. В пустых породах содержится обычно некоторое количество угля, который часто в отвалах начинает гореть (самовозгорание), при этом раз-

виваются достаточно высокие температуры, обусловливающие обжиг сопутствующих пород. Горелые породы характеризуются обычно значительной неоднородностью по степени обжига, что отрицательно отражается на их свойствах как активной гидравлической добавки.

Топливные шлаки и золы представляют собой минеральные отходы от сжигания различных видов каменного угля, сланцев и торфа. Шлаками обычно считают топливные отходы в виде спекшихся плотных и ноздреватых кусков и зерен размерами более 0,3—0,5 мм. Рыхлые дисперсные материалы с частицами менее 0,3 мм называют золами. Если при пылевидном сжигании топлива минеральная часть в расплавленном состоянии резко охлаждается, то получается топливный гранулированный шлак стекловидной структуры в виде зерен размером до 7—10 мм.

Химический и фазовый состав топливных шлаков и зол очень разнообразен и зависит от вида сжигаемых углей, сланца или торфа, характера угленосной породы и условий сжигания топлива. В золах и шлаках содержится обычно несгоревшее топливо, часто отрицательно влияющее на свойства этих материалов как активных добавок.

Г. Н. Сиверцев разделяет все топливные шлаки и золы в зависимости от их состава на четыре группы:

глинистые или сланцевато-глинистые шлаки и золы со значительным (но не преобладающим) содержанием каолинитовых минералов и повышенным содержанием окиси железа; такие шлаки получаются преимущественно от сжигания каменных углей и антрацитов;

глинистые шлаки и золы с преобладающим количеством каолинитовых минералов и малым содержанием железа; это главным образом шлаки от сжигания бурых углей, реже — каменноугольные и антрацитовые;

карбонатные (мергелистые) шлаки и золы, главным образом торфяные и сланцевые (эстонские);

сульфатные — золы сланцев (особенно приволжских) и некоторые торфяные.

К активным кислым минеральным добавкам с небольшим содержанием окиси кальция (2—5%) относятся, за некоторыми исключениями, шлаки и золы первых двух групп, минеральная часть которых представляет собой обожженные глинистые вещества. Содержание кремнезема, глинозема и окиси железа в таких шлаках и золах достигает 60—90%. Их активность, как будет показано ниже, зависит от температуры сжигания топлива, длительности пребывания в зоне горения и условий удаления из топки.

Шлаки и золы последних двух групп отличаются обычно повышенным содержанием окиси кальция (до 10—20% и выше) и в ряде случаев представляют собой медленнотвердеющие вяжущие вещества.

Плотность топливных шлаков и зол колеблется в пределах 2,2—2,8 г/см^3. Насыпная объемная масса шлаков 700—1000 и зол 500—1000 кг/м^3.

Активность минеральных добавок, т. е. способность связывать гидрат окиси кальция в присутствии воды при обычных температурах, обусловлена содержанием в них веществ, находящихся в химически активной форме.

Естественно, что характер и интенсивность их взаимодействия с известью различны в зависимости от того, каких химически активных веществ больше в той или иной минеральной добавке. Поэтому кислые активные минеральные добавки условно по виду вещества, определяющего их химическую активность и механизм связывания CaO, можно разделить на три группы:

добавки, состоящие в основном из аморфного кремнезема (трепелы, диатомиты, опоки и т. п.);

добавки, богатые продуктами обжига глинистых веществ (глиниты, глиежи, цемянки, горелые породы, топливные шлаки и золы);

добавки, представляющие собой быстроохлажденную магму, в той или иной мере измененную вторичными процессами, со значительным содержанием силикатов и алюмосиликатов в стекловидном состоянии (вулканические пеплы, туфы, пемзы, трасы и т. п.).

Активность добавок первой группы обусловлена высоким содержанием в них водного кремнезема, частицы которого характеризуются большой дисперсностью. Существовавшее ранее мнение о том, что при комнатной температуре гидрат окиси кальция связывается с кремнеземом в основном адсорбционно и что при этом образуются вещества переменного состава, не представляющие собой истинно химические соединения, не подтверждается данными рентгеноструктурного и термографического анализа. Активность добавок этой группы значительно возрастает с повышением тонкости их помола и зависит также от размера исходных частиц аморфного кремнезема; с их увеличением она уменьшается. Происходит взаимодействие веществ с образованием при обычной температуре определенных соединений группы CSH(B) [C—S—H(I), по Тейлору], причем в зависимости от концентрации $Ca(OH)_2$ в водном растворе значение C/S может колебаться в пределах 0,8—1,5.

По мнению ряда исследователей, частицы водного кремнезема, содержащие в структуре группы — Si—OH, взаимодействуют с $Ca(OH)_2$ с образованием соединения CSH(B), близкого по химическому составу к (0,8—1) $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

Одновременно за счет разрыва связей — SiO—SiO — в тетраэдрах кремнезема вследствие гидролиза образуются новые группы — Si—O ... H, которые обеспечивают дальнейшее течение указанной реакции. Гидролизу способствует повышенная концентрация гидроксильных ионов (pH=12—12,5) в результате растворения гидрата окиси кальция в воде. Гидросиликаты кальция образуются в виде гелевидных продуктов с размером первичных полукристаллических частиц 100—250 Å. Новообразования обычно имеют вид тонких волокон, пластинок и лепестков неправильной формы.

Одновременно активный глинозем, если он содержится в материале, взаимодействует с гидратом окиси кальция с образованием вначале метастабильных гексагональных двухкальциевого или четырехкальциевого гидроалюминатов или их смеси (в зависимости от концентрации окиси кальция в растворе), которые с течением времени медленно переходят в устойчивый $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$.

У трепелов, диатомитов и опок, особенно характеризующихся значительным содержанием глинистых и песчаных примесей и пониженной активностью, после обжига при 600—800° С увеличивается активность при взаимодействии с гидратом окиси кальция и водой. Это объясняется тем, что при 600—800° С глинистые вещества обезвоживаются до метакаолинита, который, как показано дальше, характеризуется повышенной реакционной способностью. Образование перечисленных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция и обусловливает твердение смесей извести с трепелами, диатомитами и опоками.

Реакционная способность по отношению к извести обожженных глинистых материалов объясняется прежде всего тем, что при температуре 600—800° С основной компонент глин — инертный каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) — обезвоживается и переходит в активный каолинитовый ангидрид — метакаолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), аморфизованный в результате удаления гидратной воды. При взаимодействии глин, обожженных при 600—800° С, с гидратом окиси кальция при обычных температурах образуются гидрат геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ и гидросиликат кальция типа CSH(B) с отношением C/S в зависимости от концентрации CaO в водном растворе 0,8—1,5.

При обжиге глин при более высоких температурах (900—1000° С) химическая активность получаемого продукта заметно снижается вследствие перестройки решетки метакаолинита с частичным отщеплением γ-Al_2O_3. При 1000—1200° С образуются малоактивные муллит и кристобалит, а при еще более высоких температурах — и соответствующие стекла. Поэтому материалы, получаемые обжигом глин различного состава при 900—1200° С и выше (кирпичные и черепичные отходы, горелые породы, золы и др.), характеризуются пониженной активностью.

Фазовый состав зол от пылевидного сжигания твердых видов топлива в большой степени зависит от химического и минералогического состава неорганической части топлива, температуры и условий его сжигания и, наконец, от условий охлаждения золы. Обычно золы содержат до 60—80% округлых частичек из кремнеземисто-алюминатного или железистого стекла, аморфизованных частичек глинистого вещества, муллита, частичек β-кварца и несгоревшего метаморфизованного топлива.

Как уже отмечалось, кислые золы характеризуются пониженной гидравлической активностью. Лишь в условиях автоклавной обработки паром при температурах 175—200° С и более смеси извести и зол энергично взаимодействуют друг с другом с образованием гидрогранатов среднего состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (0,5 - 0,7)\ SiO_2 \cdot (5 - 4,6)\ H_2O$, а также гидросиликатов кальция, обусловливающих твердение смесей.

Качество зол, топливных шлаков, горелых пород как гидравлических добавок ухудшается при наличии в них примесей несгоревшего угля и серного ангидрида SO_3. Несгоревшие частицы топлива неравномерно изменяются в объеме, что вредно отражается на долговечности бетонов и растворов. Содержание несгоревших частиц топлива (потери при прокаливании) в золах и шлаках по ОСТ 21-9-74 не должно превышать 5%. Серный ангидрид вызывает сульфатную коррозию цементного камня, поэтому его содержание по стандарту ограничивается 2%. Содержание кремнезема должно быть не менее 40%, а щелочей (R_2O) — не более 2% по массе.

Как уже отмечалось, вулканические породы состоят из частично аморфизованной стекловидной (50—80%) и

кристаллической (50—20%) части. Современные исследования свидетельствуют о том, что активность их обусловливается преимущественно химическим составом и строением стекловидной части. Стекло под длительным влиянием воды, углекислоты и других факторов у различных вулканических пород оказывается гидратированным в разной степени. При этом вода в вулканической породе связана по-разному. Часть воды входит в состав кристаллических соединений в виде кристаллизационной, другая часть связана адсорбционно и удаляется при температурах 200—300° С, а иногда и 400° С. Однако ни кристаллизационная, ни адсорбционно связанная вода заметно не обусловливает активность вулканических пород, и лишь вода, входящая в виде групп OH^- в кристаллиты, слагающие стекловидную часть и состоящие из кремнеалюмокислородных тетраэдров, определяет гидравлическую активность вулканических пород. Предполагают, что группы OH^-, находящиеся в структуре кристаллитов, расшатывают их и делают более податливыми к воздействию щелочей или кислот.

В соответствии с этими представлениями при смешении тонкоизмельченной вулканической породы с гидратом окиси кальция при обычных температурах водород должен замещаться ионами кальция с образованием гидросиликатов типа CSH(B) подобно тому, как это происходит при взаимодействии окиси кальция с водным кремнеземом в трепелах и диатомитах.

Но наряду с гидратированным стеклом в вулканических породах может содержаться то или иное количество негидратированного стекла, способного вначале взаимодействовать с водой, обмениваться ионами-модификаторами щелочных металлов на ион водорода из воды, образовывать группы $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O \ldots H$, способные к реакции с $Ca(OH)_2$, и стабильные гидросиликаты кальция при концентрации CaO в растворе выше 0,08—0,1 г/л.

Как видим, здесь есть общее с процессами щелочной активизации стекловидных доменных шлаков (см. главу о шлаковых цементах)

Активный глинозем, содержащийся в вулканических породах, как и в других гидравлических добавках, при взаимодействии с гидратом окиси кальция и водой дает или гидроалюминаты кальция или, что вероятнее, гидрат геленита при одновременном присутствии активного кремнезема.

При повышенной же концентрации окиси кальция в растворе образуются гидрогранаты (общая формула $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (6 - 2n)H_2O$ с коэффициентом n, значения которого находятся в пределах 0,5—1).

Таким образом, активность вулканических пород определяется их стекловидной частью, находящейся в негидратированном и гидратированном состоянии. Кристаллическая составляющая, в том числе в виде гидратных соединений, заметного влияния на активность вулканических пород не оказывает. Следовательно, общее содержание воды, удаляемой при нагревании материалов до 700—800° С, не является критерием их гидравлической активности, как полагали до недавнего времени. Лишь вода, связанная в стекловидной части вулканических пород в виде групп OH^-, характеризует в определенной степени активность этих пород. Несостоятельной является и гипотеза, связывающая активность этих пород с содержанием в них щелочных соединений, способных к цеолитному обмену щелочей на кальций.

При нагревании некоторых вулканических пород до 600—800, а иногда и до 300—400° С увеличивается (иногда значительно) их гидравлическая активность. Это связано, по-видимому, с теми же процессами, какие происходят при обжиге глин. Возможно, что в этом случае приобретают некоторую активность и кристаллические составляющие пород, а также глинистые примеси. Последние дегидратируются во время обжига и приобретают способность в дальнейшем взаимодействовать с водой и гидратом окиси кальция и твердеть.

По ОСТ 21—9—74 минеральная добавка считается активной, если она обеспечивает конец схватывания теста, приготовленного на основе добавки и извести-пушонки, не позднее 7 сут после затворения и водостойкость образца из того же теста в течение не менее 3 сут после. Кроме того, добавка должна обеспечивать в жидкой фазе, находящейся в контакте с цементом, приготовленным на основе добавки, клинкера и гипса, содержание гидрата окиси кальция ниже состояния насыщения на величину не меньше чем 0,5 ммоль (для природных добавок, кроме глиежей и порфироидов). Чем ниже концентрация гидрата окиси кальция в жидкой фазе по сравнению с концентрацией насыщения, тем активнее добавка.

При приготовлении пуццолановых портландцементов с повышенными требованиями к ним по сульфатостойкости активность добавок определяется факультативно по специальной методике с применением колец Ле Шателье. Наконец,

ОСТом предусмотрено факультативное определение активности добавок по прочности образцов на изгиб и сжатие. В этом случае готовится смесь добавки (80%), гашеной извести (20% по массе) и 3% двуводного гипса (3% сверх 100%). Далее из теста нормальной густоты (ГОСТ 310—76) с изменениями по ОСТ 21-9-74 формуются балочки размером 4×4×16 см, подвергаемые тепловлажностной обработке при 80° С в течение 6 ч. При испытании образцы должны иметь прочность при изгибе не менее 1 и при сжатии не менее 8 МПа.

Иногда для определения активности добавок испытывают образцы по расширенной программе с изготовлением их из смесей состава 20:80, 30:70 и 40:60 — известь: добавка (по массе). Эти смеси используют в качестве вяжущего в растворах с песком (1:3 по массе).

Из растворов пластичной консистенции формуют стандартные образцы, которые испытывают на прочность через 7 и 28 сут твердения в нормальных условиях. По показателям прочности устанавливают активность добавки и оптимальное соотношение между ней и известью.

2. ПУЦЦОЛАНОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

а. Пуццолановый портландцемент

Общая характеристика. Пуццолановым портландцементом называют вяжущее, получаемое путем совместного тонкого измельчения портландцементного клинкера нормированного минералогического состава (ГОСТ 22266—76), кислой активной минеральной добавки (ОСТ 21-9-74) и двуводного гипса (ГОСТ 4013—74). Содержание трехкальциевого алюмината в клинкере для производства этого цемента должно быть не более 8%.

В этом цементе допускается следующее содержание активных минеральных добавок: осадочного происхождения— не менее 20 и не более 30%; вулканического происхождения, обожженной глины, глиежа или топливной золы — не менее 25 и не более 40%.

Гипс вводят в пуццолановый портландцемент для регулирования сроков схватывания. Содержание его зависит от качества портландцементного клинкера и не должно превышать 3,5% в пересчете на SO_3.

Для пуццоланового портландцемента целесообразнее всего применять кислые минеральные добавки повышенной активности. Использование малоактивных добавок вызывает

необходимость для полного связывания выделяющейся при гидратации клинкера $Ca(OH)_2$ увеличивать их содержание в цементе. В ряде случаев это нежелательно, так как неизбежно значительное снижение прочности пуццоланового портландцемента, особенно в первые сроки твердения.

При помоле пуццоланового портландцемента, по соглашению между поставщиком и потребителем, допускается введение пластифицирующей или гидрофобизирующей добавки.

Пуццолановый портландцемент изготовляют обычно на цементных заводах с полным технологическим циклом, т. е. там, где получают портландцементный клинкер. Такие заводы отличаются от заводов, вырабатывающих портландцемент, наличием в цехе помола отделения, предназначаемого для дробления и сушки добавок.

После дробления и сушки активные минеральные добавки подают в отдельный бункер перед мельницей. Отсюда они через дозатор-питатель поступают в мельницу, где размалываются совместно с клинкером и гипсом. При этом производительность многокамерных шаровых мельниц вследствие более легкой размалываемости гидравлических добавок осадочного происхождения обычно на 5—10% выше, чем при помоле портландцемента.

Раздельный помол клинкера и добавок менее выгоден, так как трудно добиться их хорошего смешения и получить однородный продукт.

Учитывая, что перевозить портландцементный клинкер и немолотые активные (гидравлические) добавки удобнее и дешевле, чем готовый цемент, в местах значительного потребления пуццоланового портландцемента (например, на крупных гидротехнических строительствах) часто экономически целесообразно организовывать его производство на специальных дробильно-помольных установках. Иногда при этом используют местные активные добавки, применение которых позволяет дополнительно снизить стоимость готового цемента.

Так как многие активные минеральные добавки (особенно диатомиты, трепелы) отличаются высокой влажностью и вязкостью, их следует дробить в молотковых самоочищающихся дробилках. Для дробления мягких добавок с высокой влажностью применяют также валковые дробилки с зубчатыми или рифлеными валками; для дробления же более плотных материалов — щековые и молотковые дробилки. Минеральные добавки измельчают до кусков размером не более 10—15 мм при одновременной их сушке в дробилке

с помощью дымовых газов. Мелкокусковые материалы подвергают сушке в аппаратах, работающих по принципу «псевдоожиженного слоя» и характеризующихся высокой эффективностью. На старых заводах для этой цели применяют менее экономичные сушильные барабаны. Клинкер и гипс дробят на тех же установках, что и при изготовлении портландцемента.

После дробления клинкер, минеральную добавку и гипс направляют в соответствующие расходные бункера, откуда в строго установленном соотношении они равномерно и непрерывно поступают в шаровую мельницу. Для помола применяют обычно трубные мельницы, работающие по открытому или замкнутому циклу. Для ускорения процесса помола цемента можно вводить не более 1% специальных добавок (поверхностно-активные, уголь и др.), не ухудшающих качество цемента.

Пуццолановый портландцемент размалывают до тонкости, при которой в процессе просеивания через сито № 008 проходит не менее 85% просеиваемой пробы цемента.

При схватывании и твердении пуццоланового портландцемента протекают процессы гидратации клинкерной составляющей и взаимодействия продуктов гидратации с активной минеральной добавкой. В начальный период преимущественное развитие получают гидролиз и гидратация клинкерных зерен. В результате этих первичных процессов образуются гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция, а вследствие гидролиза — $3CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$ выделяется гидрат окиси кальция.

Наличие активной пуццолановой добавки качественно не меняет характера взаимодействия клинкерных минералов с водой, однако скорость гидролиза и гидратации возрастает. Это объясняется прежде всего тем, что в тесте из пуццоланового портландцемента на единицу по массе клинкера приходится больше воды, чем в тесте из портландцемента, и таким образом происходит более быстрая гидратация зерен клинкера. Кроме того, активная добавка, связывая гидрат окиси кальция в нерастворимые соединения, снижает его концентрацию в водном растворе твердеющей цементной массы и тем ускоряет гидролиз содержащихся в клинкере силикатов кальция.

Реакция между продуктами гидратации клинкера и активными компонентами гидравлической добавки — вторичные процессы. Они заключаются прежде всего во взаимодействии $Ca(OH)_2$ с активным кремнеземом добавки и образовании гидросиликатов с общей формулой CSH(B), по Боггу, или C—S—H (I), по Тейлору:

$$m\,Ca(OH)_2 + SiO_{2\,акт} + nH_2O = mCaO \cdot SiO_2 \cdot pH_2O.$$

В данном случае при обычных температурах в зависимости от концентрации окиси кальция в водной среде образуются соединения с основностью 0,8 — 1,5, т. е. $(0,8 - 1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot pH_2O$. Как отмечалось ранее, возможно также образование гидрогеленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$.

Окончательный состав продуктов твердения пуццоланового портландцемента в значительной степени зависит от вида и состава гидравлической добавки, ее содержания в пуццолановом портландцементе и условий твердения.

При наличии в пуццолановом портландцементе гипса образуется гидросульфоалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30-32)H_2O$. Его образование в начальной стадии взаимодействия клинкерных частичек с водой способствует замедлению схватывания цемента. В дальнейшем это соединение, по-видимому, разлагается с переходом трехсульфатной формы в односульфатную $3CaO \cdot Al_2O_3CaSO_4 \cdot 12H_2O$ и выделением гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

При гидратации пуццоланового портландцемента новообразования выделяются преимущественно в субмикроскопическом гелевидном состоянии, что отражается на технических свойствах цементного камня (повышенные показатели деформаций ползучести и усадки).

Свойства пуццоланового портландцемента. Плотность обычно колеблется в пределах 2,7—2,9 г/см³, уменьшаясь с увеличением содержания в цементе гидравлической добавки.

Объемная масса пуццоланового портландцемента в рыхлонасыпном состоянии составляет 800—1000, а в уплотненном — 1200—1500 кг/м³. Зависит она от вида используемой минеральной добавки. Наименьшую объемную массу имеют цементы с мягкими добавками — диатомитом, трепелом и др.

Водопотребность пуццолановых портландцементов выше, чем водопотребность портландцемента. Особенно высока водопотребность у цементов с минеральными добавками осадочного происхождения (диатомитом, трепелом или опокой). Это объясняется тем, что частички этих пород отличаются очень развитой удельной поверхностью, требующей для ее смачивания значительного объема воды. Повышенная водопотребность пуццоланового портландцемента — существенный его недостаток. Для получения на этом цементе растворной и бетонной смеси заданной подвиж-

ности необходимо или вводить воду в увеличенном количестве, что сильно снижает прочность, или при сохранении постоянного водоцементного отношения увеличивать расход цемента, что невыгодно экономически и приводит часто к ухудшению качества бетона или раствора (повышенная усадка, тепловыделение и др.).

Пуццолановые портландцементы, особенно с такими добавками, как трепел и диатомит, благодаря значительной внутренней поверхности частиц последних выгодно отличаются от портландцемента повышенной водоудерживающей способностью. Поэтому бетоны и растворы на пуццолановом портландцементе при перемешивании, транспортировании и укладке меньше расслаиваются, более удобообрабатываемы (пластичны) и дают небольшую осадку при схватывании. Иногда же, например при уплотнении бетонов центрифугированием, повышенная водоудерживающая способность становится их недостатком. В этом случае адсорбция воды частицами гидравлической добавки затрудняет ее удаление из смеси и уплотнение.

С р о к и с х в а т ы в а н и я пуццоланового портландцемента в основном определяются качеством портландцементного клинкера и количеством добавляемого гипса. Стандартом предусмотрены одинаковые сроки схватывания как для пуццоланового, так и для обычного портландцемента. Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец должен наступать не позднее 10 ч от начала затворения. Сроки схватывания пуццоланового портландцемента с увеличением тонкости его помола сокращаются.

Р а в н о м е р н о с т ь и з м е н е н и я о б ъ е м а. Пуццолановые портландцементы характеризуются обычно равномерным изменением объема. Даже при использовании клинкера с повышенным содержанием свободной окиси кальция пуццолановые портландцементы изменяются в объеме, как правило, равномерно. Это объясняется тем, что при твердении такого цемента активные добавки связывают свободную гидроокись кальция в гидросиликаты, благодаря чему при запоздалой гидратации пережженной окиси кальция в цементном камне с повышенным содержанием медленнотвердеющих, а поэтому в какой-то мере еще пластичных гелеобразных масс небольшое увеличение объема не сопровождается деформациями, нарушающими структуру и прочность системы.

Следует отметить, что в ряде случаев при стандартном испытании на равномерность изменения объема пуццоланового портландцемента на лепешках при длительном хранении наблюдается появление сетки мелких радиальных трещин. Вызываются они усадочными явлениями, а не неравномерностью изменения объема, и поэтому не могут служить основанием для браковки цемента.

У с а д к а и н а б у х а н и е. Бетоны на пуццолановых цементах, особенно на цементах с активными добавками осадочного происхождения, характеризуются повышенными деформациями усадки и набухания. Их интенсивное развитие обусловлено особенностями затвердевшего камня пуццоланового портландцемента, который отличается от камня портландцемента повышенным содержанием новообразований в гелевидном состоянии, наличием более развитой сетки мельчайших капилляров.

Поэтому при твердении на воздухе, которое сопровождается неизбежным испарением капиллярно связанной воды, для цементного камня характерны интенсивная усадка гелеобразных масс и развитие стягивающих напряжений в капиллярах. Наоборот, при твердении в воде объем увеличивается вследствие адсорбции воды и набухания коллоидных новообразований. Влажностные деформации пуццоланового портландцемента особенно значительны в начале твердения. Затем по мере упрочнения бетона они затухают, но значение их остается все же более высоким, чем у портландцемента.

Значительная усадка и набухание пуццоланового портландцемента могут в ряде случаев нарушить сцепление цементного камня с заполнителями в бетоне, вызвать появление трещин в конструкции и даже их разрушение. Поэтому бетоны на пуццолановых портландцементах в начальный период нужно дольше выдерживать во влажных условиях. Кроме того, из пуццолановых портландцементов не рекомендуется изготовлять наземные конструкции в районах с сухим и жарким климатом, где они быстро высыхают или подвержены попеременному увлажнению и высыханию.

По данным П. И. Глужге, полные относительные деформации усадки различных цементов при твердении на воздухе составляют (за единицу принята усадка портландцемента): для трепельного портландцемента 1,49, для трасового 1, для шлакового 0,93. Таким образом, пуццолановые портландцементы дают разную усадку в зависимости от вида введенной в них гидравлической добавки. Чтобы составить более точное представление о свойствах данного вяжущего, целесообразно в общем его названии указывать вид добавки: диатомитовый портландцемент, трасовый, зольный и т. п.

Прочность. По ГОСТ 22266—76 пуццолановый портландцемент делится на марки 300 и 400. Марки его, как и обычного портландцемента, определяются по пределу прочности при изгибе балочек 40×40×160 мм из раствора по ГОСТ 310.4—76.

Марочная прочность рассматриваемых цементов, как и портландцемента, зависит от минералогического состава клинкера, тонкости помола и водоцементного отношения и, кроме того, от активности добавки и соотношения между клинкером и добавкой. Существенное значение при этом имеет степень измельчения добавки, с увеличением которой резко возрастает ее реакционная способность и прочность цемента.

Пуццолановый портландцемент отличается от портландцемента замедленным нарастанием прочности в первые сроки твердения. Особенно медленно в начальный период твердеют пластичные смеси на пуццолановых портландцементах, содержащих значительное количество добавок пониженной активности. При длительном твердении прочность пластичных бетонов на пуццолановых портландцементах приближается к прочности бетонов на портландцементе той же марки.

Пуццолановые портландцементы весьма чувствительны к температурным условиям их твердения. При температурах около 10—12° С процессы схватывания и твердения значительно замедляются, а при температуре ниже 5° С они почти полностью прекращаются. Это затрудняет применение пуццолановых портландцементов на открытом воздухе в холодное время года. Наоборот, при повышенных температурах пуццолановые портландцементы схватываются и твердеют более интенсивно, чем портландцемент. Поэтому изделия и конструкции из бетонов на этом цементе целесообразно подвергать тепловой обработке с помощью пара или электричества при 85—95° С.

Активность пуццолановых портландцементов значительно снижается при длительном хранении их на складах, что объясняется ускоренной гидратацией клинкерных частичек, обусловленной повышенным количеством влаги в хранящемся цементе. Эта влага поглощается из воздуха гидравлической добавкой, характеризующейся обычно высокой гигроскопичностью. Поэтому при длительном хранении цемента на складе необходимо повторно определять марку пуццоланового портландцемента.

Тепловыделение при твердении пуццоланового портландцемента несколько меньше, чем при твердении портландцемента. Количество выделяющегося при этом тепла уменьшается с увеличением содержания гидравлической добавки в вяжущем, но непропорционально. Пониженная экзотермичность пуццоланового портландцемента в ряде случаев оказывается полезной, особенно при возведении конструкций из массивного бетона, где избыточное тепловыделение увеличивало бы термические напряжения в них.

Воздухостойкость. Пуццолановые портландцементы обладают удовлетворительной воздухостойкостью. Однако бетоны на этих цементах в отличие от портландцементных бетонов в начальный период твердения следует выдерживать во влажной среде более продолжительное время. В противном случае вследствие развития усадочных деформаций в бетонах возможно появление трещин и ослабление сцепления цементного камня с заполнителями. Кроме того, преждевременное испарение воды из бетона замедляет процессы взаимодействия гидравлической добавки с $Ca(OH)_2$, что понижает прочность. Явления эти, характерные и для портландцемента, при пуццолановых портландцементах выражены значительно резче, причем зависят они в большой степени от вида и свойств гидравлической добавки. Пониженной воздухостойкостью характеризуются пуццолановые портландцементы с добавками осадочного происхождения; цементы же с вулканическими добавками в этом отношении мало отличаются от портландцементов.

Водостойкость. Для бетонов на пуццолановых портландцементах показательна более высокая водостойкость, чем для бетонов на портландцементах, что объясняется более высокой их водонепроницаемостью и связыванием добавками легковыщелачиваемого гидрата окиси кальция.

Повышенная водонепроницаемость бетонов на пуццолановых цементах обусловливается набуханием гелеобразных составляющих цементного камня и гидравлической добавки в присутствии водного раствора гидрата окиси кальция. Кроме того, при одинаковом по массе содержании пуццоланового портландцемента по сравнению с обычным портландцементом объем теста из него в бетоне приблизительно на 10% больше, чем теста из портландцемента. Объясняется это пониженной плотностью пуццолановых портландцементов по сравнению с плотностью рядовых портландцементов. Повышенное же содержание цементного теста в бетонной смеси способствует получению бетона более плотной структуры и пониженной водопроницаемости.

Связывание гидрата окиси кальция активными добавками в гидросиликаты, а также образование в пуццолановых портландцементах гидросиликатов и гидроалюминатов кальция низкой основности обеспечивает их стойкость в водной среде при более низких концентрациях окиси кальция по сравнению с тем, что происходит в цементном камне из портландцемента (см. гл. XV). Поэтому в камне из пуццоланового портландцемента новообразования могут разлагаться на первичные окислы при выщелачивании $Ca(OH)_2$ лишь в мягких водах и в условиях интенсивной фильтрации через бетон.

По мнению В. В. Кинда, более высокая стойкость бетона на пуццолановых портландцементах в мягких водах обусловлена прежде всего его пониженной водопроницаемостью, а также положительным влиянием нерастворимых продуктов распада гидросиликатов и гидроалюминатов кальция (кремнекислота и гидроокись алюминия). Образуется их больше, чем в портландцементе, что затрудняет доступ воды к остальным компонентам камня.

Пуццолановый портландцемент более стоек в сульфатных водах вследствие того, что в его цементном камне почти совершенно нет гидроокиси кальция и высокоосновных четырех- и трехкальциевых гидроалюминатов, на базе которых в присутствии сульфатных солей возможно образование эттрингита ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$), разрушающего цементный камень и, следовательно, бетон.

Естественно, что повышенной сульфатостойкостью обладают пуццолановые портландцементы лишь с активными кремнеземистыми добавками. Такие гидравлические добавки, как обожженная глина, некоторые добавки вулканического происхождения, содержащие значительное количество активного глинозема, в процессе твердения могут, казалось бы, способствовать образованию в увеличенных количествах гидроалюминатов кальция и снижать сульфатостойкость пуццоланового портландцемента. Однако исследования И. С. Канцепольского и др. показали, что свойства каолинитовых и полиминеральных глин, обожженных при повышенных температурах (900—1000° С), такие же, как у добавок, повышающих сульфатостойкость портландцементов. Объясняется это переходом глинозема в соединечия с пониженной химической активностью, предотвращающей образование высокоосновных гидроалюминатов кальция, а также и эттрингита. На основе результатов этих работ в Среднеазиатских советских республиках выпускается глиеж — портландцемент, стойкий в пресных и сульфатных водах.

В кислых и, в частности, в углекислых водах пуццолановые портландцементы, как и портландцементы, недостаточно стойки. Это обусловлено тем, что свободные органические и минеральные кислоты интенсивно взаимодействуют не только с гидратом окиси кальция, но и с гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, полностью разрушая цементный камень

Морозостойкость. Бетоны и растворы на пуццолановом портландцементе вследствие повышенной водопотребности отличаются от бетонов на портландцементе пониженной морозостойкостью. Обычно они выдерживают 25—50 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Если испытания продолжаются, то прочность растворов и бетонов заметно падает, а после 100—150 циклов они в большинстве случаев полностью разрушаются Поэтому бетоны на пуццолановом портландцементе не следует применять в гидротехнических сооружениях, подвергающихся многократному водонасыщению и замерзанию, например в зоне переменного уровня воды. Они рекомендуются для бетонных и железобетонных конструкций подводных и подземных частей сооружений, особенно в тех случаях, когда нужно обеспечить повышенную их водонепроницаемость и стойкость против воздействия мягких и сульфатных вод (см. СНиП II-28-73)

Неэффективен пуццолановый портландцемент в наземных конструкциях, особенно в районах с сухим климатом или в цехах с пониженной влажностью воздуха, а также в сооружениях, подвергающихся систематическому и попеременному увлажнению и высушиванию, замораживанию и оттаиванию. Нельзя использовать его и для строительных работ при пониженных температурах (ниже 10° С) без искусственного обогрева (исключая массивные сооружения).

6. Известесодержащие вяжущие вещества

На основе воздушной или гидравлической извести с использованием различных активных минеральных добавок производят группу так называемых известесодержащих гидравлических вяжущих. В эту группу, в частности, входят следующие разновидности:

известково-пуццолановое вяжущее;

известково-зольное вяжущее;

известково-шлаковое, включающее доменные или электротермофосфорные гранулированные шлаки (см. гл. XVI).

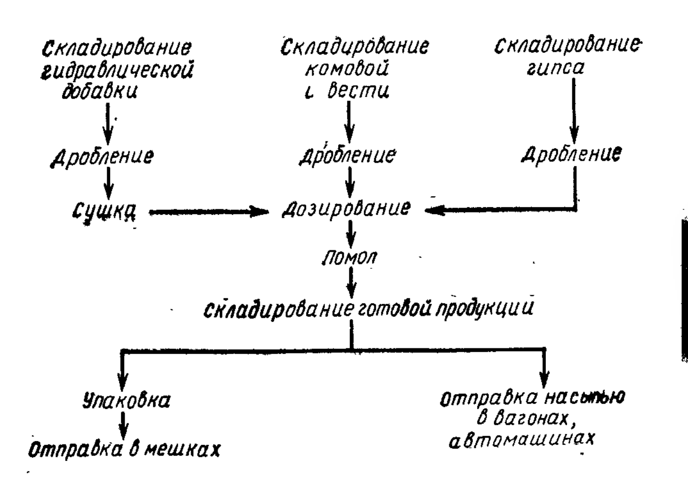
Состав и свойства вяжущих этой группы регламентированы ГОСТ 2544—76.

Ниже описаны технология, свойства и область применения первых двух видов известесодержащих вяжущих. Известково-шлаковое вяжущее описано в гл. XVI.

Известково-пуццолановое вяжущее получают совместным измельчением высушенной кислой активной добавки вулканического или осадочного происхождения и негашеной воздушной или гидравлической извести. Свойства кислых добавок должны соответствовать требованиям ОСТ 21-9-74, а извести — ГОСТ 9179—77.

Содержание извести в вяжущих в пересчете на активные CaO+MgO должно быть в пределах 10—30% по массе. В вяжущее при помоле допускается введение гипсового камня в количестве не более 5% по массе смеси. Допускается также введение в вяжущее различных добавок в количестве до 5% по массе, способствующих улучшению физико-механических свойств (хлористый кальций и т. д.). В отдельных случаях для повышения долговечности, в частности морозостойкости, в известково-пуццолановое вяжущее добавляется портландцемент в количестве 15—25% (общей массы смеси).

Для изготовления известково-пуццолановых вяжущих следует стремиться применять активные минеральные добавки с пониженной водопотребностью. Об их водопотребности можно судить, в частности, по плотности и объемной массе размолотой добавки: чем выше эти показатели, тем меньше водопотребность добавок.



Технологическая схема изготовления известково-пуццоланового вяжущего

Технология известково-пуццоланового цемента, как и других смешанных вяжущих на основе извести (известково-шлакового и др.), сводится в основном к следующим операциям (см. схему на стр. 386).

Так как в большинстве случаев природные гидравлические добавки — сравнительно мягкие материалы, то дробят их в валковых зубчатых или самоочищающихся молотковых дробилках, реже — в щековых. В валковых и молотковых дробилках материал измельчают до частиц размером 8—10, а в щековых дробилках — до 25—35 мм. Сушат влажные добавки в сушильных барабанах или в дробилках с одновременной сушкой до влажности 1—2%. Целесообразнее для этой цели применять сушильно-помольные установки. При небольшой влажности добавок (до 3—4%) сушку исключают из технологического процесса.

Вяжущее размалывают в трубных мельницах обычно по открытому циклу. Можно применять помол и в замкнутом цикле, что способствует более тонкому измельчению продукта и повышению его качества. По ГОСТ 2544—76 вяжущее необходимо измельчать до остатка на сите № 008 не более 10%.

Известково-пуццолановое вяжущее отправляют потребителю в бумажных многослойных мешках, в специальных контейнерах или в соответствующим образом оборудованных вагонах и автомашинах. Вследствие высокой подвижности порошка известково-пуццоланового вяжущего перевозить его навалом в неприспособленных транспортных средствах нельзя.

Схватывание и твердение известково-пуццолановых вяжущих при затворении водой обусловлено в основном взаимодействием гидрата окиси кальция, содержащегося в извести, с активным кремнеземом добавки и образованием при обычных температурах гидросиликатов кальция, типа по Боггу, CSH(B) и C_2SH_2 [по Тейлору соответственно C—S—H(I) и C—S—H(II)]. Химический состав возникающих гидратных цементирующих новообразований зависит от вяжущего, вида исходных материалов, продолжительности твердения, температуры окружающей среды и некоторых других факторов.

При твердении известково-пуццолановых вяжущих с невысоким содержанием извести при обычных температурах образуются гидросиликаты состава $(0,8—1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,5H_2O$ [CSH (B)]; при повышенном количестве извести в вяжущем и при тепловой обработке возможно образование гидросиликатов состава $(1,5—2)CaO \cdot SiO_2 \cdot (1—2,5)H_2O$

[C_2SH_2]. Возможно образование и гидрогеленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Si_2 \cdot 8H_2O$. Все эти цементирующие новообразования первоначально возникают в субмикроскопическом коллоидном состоянии и адсорбционно удерживают значительное количество воды. По мере образования гидросиликатов, гидроалюминатов кальция и других гидратных соединений вода химически и адсорбционно связывается, цементный камень уплотняется и отдельные зерна мелких и крупных заполнителей склеиваются в общий монолит.

Следует отметить, что гидрат окиси кальция взаимодей ствует с активными компонентами добавок только при дос таточно высокой влажности смеси. Если воды для образова ния гидросиликатов, гидроалюминатов и других соедине ний недостаточно, то твердение цемента прекращается, даль нейшее же обезвоживание может привести даже к снижению достигнутой прочности.

Свойства известково-пуццолановых вяжущих. П л о т н о с т ь их зависит от вида примененной добавки и колеблется в широких пределах — 2,2—2,7 г/см³.

О б ъ е м н а я м а с с а также определяется видом ис пользуемой добавки и составляет 500—800 кг/м³ в рыхло насыпном состоянии и 800—1200 кг/м³ в уплотненном.

В о д о п о т р е б н о с т ь известково-пуццолановых вяжущих значительно выше, чем портландцемента и других вяжущих. Если тесто нормальной густоты для портландцемента удается получить при водоцементном отношении 0,25—0,28, то для известково-пуццолановых вяжущих с вулканическими добавками *В/Ц* возрастает до 0,3—0,35, а с добавками осадочного происхождения — даже до 0,4—0,5. Такая водопотребность объясняется развитой внутренней поверхностью частиц этих добавок. Эта же причина обусловливает их бо́льшую гигроскопичность и водоудерживающую способность.

По ГОСТ 2544—76 начало схватывания этих вяжущих должно наступать не ранее 25 мин, а конец должен наступать не позднее 24 ч от момента затворения. Сроки схватывания зависят от свойств извести и добавок, температуры и влажности среды. Схватывание и твердение значительно замедляются в условиях воздушно-сухой среды и при температуре ниже 10° С.

Высокая водопотребность известково-пуццолановых вяжущих и образование при их твердении цементирующих веществ в тонкодисперсном гелеобразном состоянии обусловливают интенсивное развитие объемных деформаций при изменении влажности растворов и бетонов на них.

Таблица 28. **Прочность известесодержащих вяжущих**

Марка вяжущего	Предел прочности, МПа (кгс/см²), не менее, при			
	изгибе		сжатии	
	через 7 сут	через 28 сут	через 7 сут	через 28 сут
50	0,6 (6)	1,5 (15)	2 (20)	5 (50)
100	1,5 (15)	3,5 (35)	4 (40)	10 (100)
150	2 (20)	5 (50)	7 (70)	15 (150)
200	3 (30)	6,5 (65)	10 (100)	20 (200)

У с а д к а и н а б у х а н и е затвердевших известково-пуццолановых вяжущих более значительны, чем ряда других вяжущих, и во многих случаях достигают 3—4 мм/м и более. У растворов и бетонов на известково-пуццолановых вяжущих, изготовленных из негашеной извести и добавок вулканического происхождения, эти показатели меньше. Повышенная усадка и набухание — существенный недостаток этих вяжущих и, как будет показано ниже, одна из причин их пониженной воздухостойкости.

По ГОСТ 2544—76 все известесодержащие вяжущие, в том числе и известково-пуццолановые, по п р о ч н о с т и делят на марки 50, 100, 150, 200. Марку определяют по результатам определения прочности балочек размером 40×40×160 мм при изгибе и прочности при сжатии их половинок. Балочки готовят из раствора 1:3 по массе с нормальным песком. Показатели прочности образцов для различных марок даны в табл. 28.

Физико-механические испытания вяжущих проводят в соответствии с ГОСТ 360.4—76 со следующими изменениями. Образцы выдерживают сначала в формах во влажной среде в течение 7 сут при нормальной температуре, а затем расформовывают и хранят до испытаний в воде в течение 21 сут.

Интенсивность нарастания прочности бетонов и растворов на пуццолановых вяжущих во времени зависит от температуры и влажности окружающей среды. При низких положительных температурах (10° С и ниже) рост прочности бетонов на этих вяжущих резко уменьшается, и наоборот, при температурах 80—100° С и более в условиях повышенной влажности прочность растет очень интенсивно. При твердении во влажной среде или в воде механическая прочность бетонов на этих цементах увеличивается в течение продолжительного времени. Если же твердение про-

текает на воздухе с относительной влажностью до 50—60%, то рост их прочности через 3—6 мес обычно прекращается. При высыхании бетонов в последующие сроки наблюдается иногда снижение прочности. Это явление присуще всем известково-пуццолановым вяжущим, а известково-трепельным и известково-диатомитовым в особенности.

Схватывание и твердение известково-пуццолановых вяжущих ускоряется при введении двуводного или полуводного гипса, а также портландцемента. Аналогичное действие оказывает и хлористый кальций и некоторые другие соли (1—2% массы вяжущего). Активность известково-пуццолановых вяжущих при хранении их значительно снижается. Это объясняется тем, что вследствие большой гигроскопичности они легко адсорбируют влагу из воздуха, что способствует гашению извести, содержащейся в вяжущем, и ускоренной ее карбонизации. Поэтому рекомендуется использовать эти вяжущие в сроки до двух—четырех недель после их изготовления.

В отличие от других гидравлических вяжущих веществ прочность растворов и бетонов на известково-пуццолановых вяжущих при длительном пребывании в воздушно-сухой среде снижается.

Низкая воздухоустойчивость этих цементов объясняется, во-первых, большой усадкой при высыхании гелевидных цементирующих новообразований и появлением в них микротрещин, в результате чего нарушается сцепление между цементным камнем и заполнителями. Кроме того, как указывал В. Н. Юнг, здесь сказывается воздействие на коллоидные гидросиликаты кальция углекислоты воздуха, легко проникающей в цементный камень по сети трещин, и образование при этом порошкообразных карбонатов кальция и кремнезема по схеме

$$CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + SiO_2 \cdot mH_2O.$$

Указанные процессы вызывают нарушение связи между частицами вяжущего и падение прочности цементного камня.

Опытами установлено, что воздухостойкость известково-пуццолановых вяжущих резко возрастает, если ввести в них 15—25% портландцемента (от общей массы смеси) или увеличить содержание извести до 40—50%. Повышенная воздухостойкость в последнем случае обусловлена образованием при твердении более стойких на воздухе высокоосновных гидросиликатов кальция.

Кроме того, гидрат окиси кальция, в значительном количестве присутствующий в цементном камне и в первую очередь взаимодействующий с углекислотой воздуха с образованием карбоната кальция, способствует дополнительному уплотнению и упрочнению системы. Вместе с тем он оказывает защитное действие на гидросиликаты кальция, предохраняя их от преждевременного разложения углекислотой.

Следует отметить также, что чем плотнее структура частичек гидравлической добавки, тем меньший избыток извести необходим для увеличения воздухостойкости известково-пуццоланового вяжущего.

Положительно влияет на воздухостойкость известково-пуццолановых вяжущих водотепловая обработка их при 80—100° С и особенно при 175—200° С (в автоклавах), способствующая увеличению размеров кристаллов новообразований и уменьшению дефектов в их структуре. Повышению воздухостойкости способствует также введение гипса и ангидрита (до 5%), а также хлористого кальция и некоторых других солей в количестве 1—2% или замена воздушной извести гидравлической. Пониженная воздухостойкость известково-пуццолановых цементов — существенный недостаток, затрудняющий их применение при возведении наземных конструкций.

Водостойкость известково-пуццолановых вяжущих высокая. Даже длительное воздействие на затвердевшие известково-пуццолановые цементы мягких (пресных) и сульфатных вод практически не вызывает их коррозии. При твердении этих вяжущих, содержащих 20—30% извести, цементирующие вещества образуются лишь в виде низкоосновных гидросиликатов и алюминатов кальция. Последние, как известно, отличаются низкой растворимостью в мягких водах и распадаются на первичные окислы лишь при низких концентрациях окиси кальция в воде (ниже 0,05 г/л). Отсутствие в затвердевшем цементном камне трехкальциевого гидроалюмината исключает также возможность образования трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция.

Во влажной и водной среде известково-пуццолановое вяжущее относительно быстро твердеет, набирая прочность. Кроме того, в этих условиях благодаря набуханию гелевых масс значительно возрастает плотность и водонепроницаемость бетонов и растворов. Под воздействием водных растворов кислот и щелочей бетоны и растворы на этих вяжущих разрушаются так же быстро, как и на других цементах.

М о р о з о с т о й к о с т ь бетонов и растворов на известково-пуццолановых вяжущих характеризуется обычно 10—20 циклами замораживания и оттаивания образцов в насыщенном водой состоянии. Такая пониженная морозостойкость обусловлена высокой водопотребностью бетонных смесей, а следовательно, и их большой пористостью и водопоглощением, а также значительными деформациями усадки и набухания при изменении их влажности. Морозостойкость бетонов на известково-пуццолановых вяжущих повышается, если вводить в них портландцемент в количестве 15—25% общей массы смеси, а также если применять водотепловую обработку, особенно при повышенных температурах в автоклавах.

На известково-пуццолановых вяжущих изготовляют растворы и бетоны низких марок, используемые для кладки стен подвальных помещений, устройства фундаментов, подготовки полов и других частей зданий и сооружений, находящихся во влажной среде и не подвергающихся систематическому замораживанию и оттаиванию. Применять эти вяжущие можно и при возведении небольших подземных и подводных сооружений, подвергающихся воздействию сульфатных и пресных вод. Допустимо также использование известково-пуццолановых вяжущих в бетонах и растворах низких марок для наземных сооружений при систематическом увлажнении их в первые сроки твердения. При пониженных температурах окружающей среды (ниже 10° С) вследствие сильного замедления процессов схватывания и твердения применять их не рекомендуется. Нельзя использовать эти цементы и в конструкциях, подвергающихся высыханию и увлажнению, замерзанию и оттаиванию.

Известково-зольное вяжущее по своим свойствам во многом сходно с известково-пуццолановыми вяжущими. Его получают совместным помолом сухой золы с воздушной или гидравлической известью. Обычно одновременно добавляется двуводный гипс (до 5% по массе). По ГОСТ 2544—76 содержание извести в вяжущем допускается в количестве до 50% общей массы. При выборе золы особое внимание надо уделять содержанию в ней ангидрида серной кислоты (по ОСТ 21-9-74 не более 2%), значению потерь при прокаливании (не более 5%), а также контролю равномерности изменения объема изготовленного вяжущего при пропаривании по специальной методике.

Состав известково-зольных вяжущих зависит от состава минеральной части твердых видов топлива и условий его сжигания. При использовании золы от сжигания бурых

и каменных углей берут золы 60—80%, извести 20—40%; при применении сланцевой и торфяной золы их количество достигает соответственно 70—90 и 10—30% (по массе). Меньше извести вводят в тех случаях, когда в самих золах содержится до 15—40% свободной окиси кальция или способных к гидратации силикатов, алюминатов и ферритов кальция. Известково-зольные вяжущие с повышенной воздухостойкостью должны содержать не менее 30—40% извести. Оптимальные составы известково-зольных цементов, как и вообще всех вяжущих, получаемых на основе минеральных добавок, надо устанавливать опытным путем с учетом их назначения (для частей сооружений, работающих во влажных условиях или в воздушно-сухой среде).

В некоторых золах, содержащих значительное количество CaO (до 15—40%), последняя присутствует в пережженном состоянии, что может быть причиной ярко выраженной неравномерности изменения объема цемента, изготовленного из такой золы. Некоторые золы (особенно получаемые при сжигании горючих сланцев) содержат сульфат кальция (до 10—15% в расчете на SO_3), который при твердении вяжущего из этой золы создает предпосылки к образованию трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция, вызывающей вредные деформации и нарушение структуры бетонов на этих вяжущих.

Технология известково-зольных цементов проста и заключается в совместном измельчении золы, извести и гипса (около 5%). Однако необходимо учитывать, что зола отличается пестротой состава и пониженной активностью. Поэтому при изготовлении известково-зольных вяжущих необходим особенно тщательный контроль производства.

Схватывание и твердение известково-зольных цементов обусловлено взаимодействием активного метакаолинита (каолинитового ангидрида) с известью. При этом образуются цементирующие вещества в виде гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция той или иной основности в зависимости от содержания извести в цементе, в частности гидрат геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ и гидросиликат типа CSH(B) с отношением C/S в зависимости от концентрации CaO в водном растворе, равном 0,8—1,5.

Особенность этих цементов — медленное схватывание и твердение. Прочность растворов и бетонов на этих вяжущих в первые 1—3 мес пониженная. Твердение известково-зольных цементов, полученных на основе зол горючих сланцев, отчасти обусловлено процессами гидратации силикатов, алюминатов и ферритов кальция.

Объемная масса известково-зольного цемента в рыхлонасыпном состоянии 700—800, а в уплотненном — 900—1200 кг/м³. Водопотребность этих цементов меньше, чем известково-пуццолановых. Они отличаются пониженной по сравнению с последними водоудерживающей способностью.

По ГОСТ 2544—76 известково-зольные вяжущие подразделяют на марки 50, 100, 150, 200 с показателями прочности, представленными в табл. 28. Прочность и другие свойства этих вяжущих определяют, как указано выше.

Интенсивность твердения известково-зольных цементов увеличивается при тепловой обработке паром. С помощью автоклавной обработки можно получать на этом вяжущем мелкозернистые бетоны с прочностью 15—25 МПа. При пониженных температурах (ниже 10° С) твердение известково-зольных цементов резко замедляется.

Долговечность известково-зольных цементов под воздействием тех или иных агрессивных факторов мало отличается от долговечности других известково-пуццолановых цементов. Повышению стойкости способствует введение в эти вяжущие до 20—25% портландцемента.

Известково-зольные цементы применяют в основном в растворах для кладки и штукатурки. Их можно использовать также для изготовления мелких стеновых блоков с обязательной тепловой обработкой, ускоряющей их твердение.

Глава XVI

ШЛАКИ И ШЛАКОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

1. ШЛАКИ И ИХ СВОЙСТВА

Шлаками называют побочные продукты, получаемые при плавке черных и цветных металлов, сжигании твердых видов топлива, а также при электротермической возгонке фосфора.

Химический и минералогический состав шлаков в зависимости от состава пустой породы руды, топлива, вида выплавляемого металла и особенностей металлургического процесса, условий сжигания топлива и, наконец, условий охлаждения шлаков колеблется в широких пределах. Многие разновидности металлургических, особенно доменных, шлаков по химическому составу приближаются к портландцементу и глиноземистому цементу. Поэтому проблема рационального использования этих дешевых побочных продуктов различных отраслей промышленности в производстве вяжущих веществ давно привлекает внимание исследователей и практиков.

В России изучение доменных шлаков началось в 70-х годах XIX в., к концу же его и к началу XX в. относится организация производства известково-шлакового цемента и шлакопортландцемента в нашей стране. Этому благоприятствовали исследования Н. А. Белелюбского, Н. Н. Лямина, С. А. Дружинина и др. В Советском Союзе развитию производства шлаковых цементов способствовали исследования А. А. Байкова, В. А. Кинда, В. Н. Юнга, П. П. Будникова, Д. С. Белянкина, Н. А. Торопова, В. В. Лапина, В. В. Серова, С. М. Рояка, М. И. Стрелкова, И. Л. Значко-Яворского, В. И. Сатарина, С. Д. Макашева, Я. М. Сыркина и др. Сейчас ежегодный выход только доменных шлаков составляет 50—55 млн. т. Использование шлаков для нужд строительства способствует не только расширению выпуска многих строительных материалов, но и значительному снижению их стоимости.

До последнего времени для производства вяжущих веществ применялись лишь гранулированные доменные шлаки. В последние годы советские ученые установили возможность изготовления вяжущих веществ также из передельных шлаков черной металлургии, некоторых шлаков цветной металлургии, а также из электротермофосфорных и топливных гранулированных шлаков.

а. Доменные шлаки

Железные руды наряду с окислами железа содержат то или иное количество примесей (кварцевый песок, глина, карбонаты кальция и магния, соединения фосфора и серы и др.), называемые в совокупности пустой породой. Некоторые из них — соединения фосфора и серы — вредно отражаются на качестве чугуна. Неорганические примеси есть и в топливе, загружаемом в домну для плавления руды. Поэтому в процессе доменного производства необходимо не только восстановить из окислов железо, но и освободить его от примесей, вносимых с рудой и топливом.

Так как пустая порода в руде редко бывает легкоплавкой, то для ее удаления в шихту вводят специальные добавки — плавни (флюсы), способные образовывать с ней легкоплавкие соединения. В качестве плавней применяют обычно карбонатные породы — известняк, доломит и т. п.

В процессе плавки карбонаты вступают в химическое

Таблица 29. **Средний химический состав доменных шлаков**

Заводы	Шлаки чугуна	Содержание, %								
		SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	SO_3	$M_о$	$M_а$
Металлургические заводы Юга и Центра										
«Азовсталь»	Литейного	40,2	7	0,5	0,6	46,4	4,1	2,1	1,07	0,17
	Мартеновского	38,8	8,6	0,6	2,6	45,1	3,2	1,8	1,02	0,22
Криворожский	»	40	7,6	0,3	1,1	47,8	2,2	2,1	1,05	0,19
Липецкий	»	38,6	8,6	0,7	1,1	42	7,2	0,1/1,5	1,04	0,23
«Запорожсталь»	»	37,4	8	0,4	5,2	45,4	2,8	1,9	1,06	0,21
Череповецкий	Специального	34,1	7,6	0,4	13	38,9	5,6	2,3	1,06	0,22
	Мартеновского	39,3	4,3	0,5	0,4	48,8	3,4	0,6	1,19	0,11
Металлургические заводы Урала и Востока										
Нижне-Тагильский	Литейного	38,1	18,2	0,2	0,7	36,1	5,5	1,1	0,74	0,48
	Мартеновского	38	17	0,8	1,2	37,6	6	0,8	0,8	0,45
	Специального	42	17,7	0,1	0,4	33,1	5,4	1	0,78	0,42
Магнитогорский	Литейного	39	15,3	0,2	0,4	36,9	8,9	1	0,84	0,39
	Мартеновского	36,2	14,5	0,3	0,4	38,5	9,8	1	0,95	0,4
Новокузнецкий	»	36,5	12,6	3,7	2,7	39	4,9	0,8/0,4	0,89	0,34

взаимодействие с компонентами пустой породы и минеральной части топлива, причем образуются легкоплавкие силикаты и алюмосиликаты кальция и магния. При 1400—1500° С эти соединения плавятся и в виде шлакового расплава, скапливающегося вследствие меньшей плотности над слоем чугуна, выпускаются из доменной печи. При выплавке 1 т чугуна на коксе в среднем получается 0,5—0,7 т шлака.

Химический состав доменных шлаков зависит от состава руды, плавней, вида применяемого топлива и выплавляемого чугуна (табл. 29).

Обычно в состав доменных шлаков входят окислы CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO, FeO и сернистые соединения CaS, MnS, FeS, а иногда TiO_2 и соединения фосфора. В незначительных количествах встречаются в шлаках и другие окислы, существенно не влияющие на их свойства. Преобладающими в доменных шлаках являются CaO, SiO_2, Al_2O_3 и отчасти MgO, суммарное содержание которых достигает 90—95%.

По химическому составу доменные шлаки отличаются от портландцементного клинкера лишь соотношением некоторых компонентов. Шлаки содержат повышенное количество кремнезема, частично глинозема и меньше окиси кальция.

Быстроохлажденные стекловидные доменные шлаки в зависимости от их химического состава способны в тонкоизмельченном состоянии взаимодействовать с водой и твердеть подобно портландцементу (при введении активизаторов).

Степень гидравлической активности шлаков по аналогии с портландцементным клинкером может быть в некоторой мере охарактеризована модулем основности и модулем активности. Модуль основности $M_о$ доменного шлака представляет собой отношение содержащихся в нем основных окислов (%) к сумме кислотных окислов:

$$M_о = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}.$$

В зависимости от численного значения этого модуля различают шлаки: основные, модуль основности которых равен или больше единицы, и кислые с модулем основности меньше единицы.

Модуль активности $M_а$ выражает отношение количества глинозема в шлаке к содержанию кремнезема (%):

$$M_а = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}.$$

Гидравлическая активность доменных шлаков в большинстве случаев с увеличением модуля основности и особен-

Таблица 30. **Характеристика шлаков**

Показатели	Нормы для сортов		
	1-го	2-го	3-го
Коэффициент качества, не менее	1,65	1,45	1,2
Содержание, %:			
окиси алюминия, не менее	8	7,5	Не нормируется
окиси магния, не более	15	15	15
двуокиси титана, не более	4	4	4
закиси марганца, не более	2	3	4

но модуля активности возрастает. Однако роль отдельных окислов в формировании гидравлической активности шлаков иная, чем в портландцементном клинкере.

По ГОСТ 3476—74 гидравлическая активность гранулированных доменных и электротермофосфорных шлаков должна оцениваться коэффициентом качества K. Он зависит от содержания (%) в шлаке окисей кальция, алюминия, магния и двуокисей кремния и титана и определяется по формуле

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2}.$$

Эта формула справедлива при содержании окиси магния в шлаке до 10%. При большем количестве расчет проводят по следующей формуле:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + TiO_2 + (MgO - 10)}.$$

Чем выше показатель коэффициента качества, тем выше гидравлическая активность доменного граншлака.

В зависимости от коэффициента качества и химического состава шлаки разделяют на три сорта (табл. 30).

Стандартом не допускается в доменных гранулированных шлаках наличие плотных кусков и посторонних примесей. Химический анализ шлаков проводят по ГОСТ 5382—73.

Химический состав доменных шлаков. Окись кальция в доменных медленноохлажденных, закристаллизованных шлаках, как правило, полностью связана с кремнеземом и глиноземом в соединениях меньшей основности, чем в цементном клинкере, с образованием преимущественно двухкальциевого силиката ($2CaO \cdot SiO_2$), ранкинита ($3CaO \cdot 2SiO_2$) псевдоволластонита α-$CaO \cdot SiO_2$ и мелилита (твердых растворов геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и окерманита $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$). Если окиси кальция больше 44—46%, то закристаллизованные шлаки приобретают склонность к силикатному распаду: куски и зерна шлака со временем самопроизвольно превращаются в порошок. Это явление обусловлено полиморфным превращением моноклинического β-$2CaO \cdot SiO_2$ в ромбический γ-$2CaO \cdot SiO_2$, происходящим при температуре ниже 525° С и сопровождающимся уменьшением плотности.

Окись магния в шлаках связывается преимущественно в устойчивые соединения (окерманит и др.) и поэтому не может вызывать неравномерных объемных изменений, что происходит иногда при твердении портландцемента из природного магнезиального сырья, содержащего, как правило, после обжига свободную MgO.

Окись магния при обычном содержании ее в шлаке (до 8—10%) является в известной мере заменителем CaO и благоприятно влияет на гидравлическую активность шлаков. Ряд исследований свидетельствует о возможности использования доменных шлаков, содержащих до 15—20% окиси магния, в производстве шлакопортландцемента, но с увеличением ее содержания активность вяжущих снижается. Есть данные и о том, что с увеличением содержания MgO в шлаке уменьшается стойкость шлакопортландцементов по отношению к действию растворов $MgSO_4$.

Окись алюминия в шлаках связывается в соединения, обусловливающие их повышенную гидравлическую активность, особенно при одновременном значительном содержании окиси кальция.

Кремнезема в шлаках всегда больше, чем в портландцементном клинкере. Шлаки с большим содержанием SiO_2 при охлаждении почти не кристаллизуются и застывают в виде стекла.

Закись марганца вредно влияет на гидравлическую активность доменных шлаков вследствие частичного замещения окиси кальция в активных соединениях и образования менее активных соединений. По данным П. П. Будникова, С. М. Рояка, В. Ф. Крылова и др., присутствие в шлаках более 3—4% MnO снижает их активность, неблагоприятно отражаясь на структуре и свойствах шлакового стекла. По ГОСТ 3476—74 содержание MnO в шлаках, применяемых для изготовления вяжущих веществ, не должно превышать 2—4% (см. табл. 30).

Закиси железа при нормальном ходе доменного процесса в шлаках немного, и практически она не влияет на их гидравлическую активность.

Сернистые соединения — CaS, MnS и FeS — в шлаках содержатся, как правило, в незначительных количествах. Обычно количество сернистого кальция CaS составляет 2—3%, но даже при содержании до 5% он повышает гидравлическую активность шлаков. Основная часть сульфида кальция при взаимодействии с водой подвергается гидролизу по реакции

$$2CaS + 2H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2.$$

Образующийся при этом $Ca(OH)_2$ способствует активизации стекловидной составляющей шлака. Другая часть при наличии в шлаке элементарной серы может давать полисульфиды. По мнению М. И. Стрелкова, образование сульфида кальция, снижая основность силикатов кальция, ухудшает свойства шлаков; вместе с тем его гидролиз при твердении шлаков способствует их активизации.

FeS и MnS, присутствуя в шлаке, могут вызывать железный или марганцевый распад. Под влиянием воды эти соединения гидролизуются с образованием гидратов закисей железа и марганца по реакции

$$MnS + 2H_2O = H_2S + Mn(OH)_2.$$

Удельный объем новообразований значительно больше объема исходных веществ, что и вызывает распад шлаков. Однако опыты К. С. Кутателадзе и В. Н. Шапакидзе показали, что MnS обладает вяжущими свойствами. Наличие в составе шлака до 2—5% MnS повышает его активность. Таким образом, для решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Двуокись титана TiO_2 вследствие малого содержания существенно не влияет на свойства доменных шлаков.

Соединения фосфора в шлаках, присутствуя в небольших количествах, могут способствовать стабилизации β-C_2S, предотвращая распад шлаков. Однако при их значительном содержании они снижают активность шлаков и замедляют скорость схватывания шлаковых вяжущих веществ.

Минералогический состав и структура доменных шлаков. Структура и фазовый состав затвердевших шлаковых расплавов зависят от их химического состава, в частности от их основности и условий охлаждения.

При медленном охлаждении, например в отвалах, основные шлаки почти полностью успевают закристаллизоваться. Они представляют собой конгломерат различных устойчивых соединений в кристаллическом виде, сцементированных небольшим количеством оставшегося стекловидного вещества переменного состава. Расплавы кислых шлаков даже при медленном охлаждении из-за быстрого возрастания их вязкости кристаллизуются в незначительной мере и после отвердевания представляют собой вещество со стекловидной структурой. При быстром охлаждении водой, водяным паром или воздухом расплавы основных шлаков кристаллизуются не полностью и имеют смешанную структуру.

В закристаллизованных доменных шлаках, содержащих небольшое количество окиси магния (до 4—6%) и до 5—10% Al_2O_3, обнаруживают обычно двухкальциевый силикат (β-C_2S, γ-C_2S), ранкинит и мелилит с преобладающим содержанием геленитовой составляющей.

Главными фазами в шлаках, содержащих 6—8% MgO и 15—20% Al_2O_3 (шлаки уральских металлургических заводов), являются преимущественно мелилит с преобладанием окерманитовой составляющей, а также ларнит (C_2S) и анортит ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Кроме того, в шлаках встречаются псевдоволластонит (α-$CaO \cdot SiO_2$), мервинит ($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), монтичеллит ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$), CaS, MnS.

В основных шлаках преобладают более основные соединения ($2CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и др.), а в кислых — менее осно́вные, например псевдоволластонит (α-$CaO \cdot SiO_2$), анортит и др.

В шлаках, богатых MgO, присутствуют также форстерит ($2MgO \cdot SiO_2$) и магнезиальная шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$).

В высокоглиноземистых шлаках специальных сортов чугунов содержатся алюминаты $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ или $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$ и $CaO \cdot 2Al_2O_3$.

По современным представлениям стекло, в том числе и шлаковое, не является аморфным, полностью изотропным веществом, как полагали раньше, представляя его в виде затвердевшей бесструктурной жидкости. В действительности, как показывают исследования, стекло характеризуется микронеоднородностью.

В соответствии с ионной теорией, развитой О. А. Есиным, жидкий шлак — это микронеоднородный расплав, состоящий из простых катионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Mn^{2+} и других катионов-модификаторов), анионов кислорода и серы, а также устойчивых комплексных анионов. Последние возникают при взаимодействии атомов кремния, алюминия, фосфора и других, так называемых стеклообразующих, катионов с атомами кислорода, которые связываются с первыми ковалентными связями.

Комплексные анионы вида $(SiO_4)^{4-}$, $(AlO_4)^{5-}$ и др. представляют собой тетраэдр, в углах которого находятся центры атомов кислорода. В центре же тетраэдра между четырьмя атомами кислорода находится атом кремния или алюминия. Своими свободными кислородными связями комплексные анионы могут взаимодействовать как друг с другом, так и с катионами-модификаторами. Например, тетраэдры $(SiO_4)^{4-}$ могут образовывать политетраэдрические цепи типа $[(SiO_3)^{2-}]_n$, $[(Si_2O_5)^{2-}]_n$ и т. п. В них кремнекислородные тетраэдры могут замещаться тетраэдрами $(AlO_4)^{5-}$ и др. Катионы-модификаторы и комплексные силикатные анионы общей формулой $(Si_xO_y)^{z-}$ образуют группировки, встречающиеся в расплавах. Эти сложные образования по своему строению приближаются к соответствующим кристаллическим веществам, например к Ca_2SiO_4, $CaSiO_3$ и др.

Наибольшей активностью характеризуются группы, состоящие из простейших анионов $(SiO_4)^{4-}$, $(AlO_4)^{5-}$, разобщенных катионами кальция, как в структуре ортосиликата. Образованию ортосиликатной структуры способствует присутствие в расплаве магния. Нарушает эту структуру, снижая активность групп, присутствие марганца.

С повышением температуры расплава происходит разрыв связей, группировки ионов становятся более мелкими и менее упорядоченными по строению и вместе с тем более реакционноспособными вследствие термодинамической неустойчивости. Подобные микронеоднородные ионные группы в шлаковых расплавах при быстром охлаждении могут быть в той или иной степени зафиксированы в шлаковом стекле (гранулированные шлаки), а при достаточно медленном охлаждении эти группы могут явиться теми элементами, из которых путем некоторой перегруппировки и агрегации образуются кристаллические фазы затвердевшего шлака.

В стеклах, по гипотезе Порай-Кошица, химический состав смежных полимерно-кристаллитных областей подвержен колебаниям. Подобных же взглядов придерживаются А. И. Августиник, А. Г. Власов, С. Солаколу и др. С учетом данных А. Г. Власова можно полагать, что в шлаковых стеклах с модулем основности около 1 содержание упорядоченных участков (кристаллитов) достигает 50—70%. Между этими участками размещаются собственно аморфные прослойки.

Шлаковые стекла, как и всякое стекло, не имеют определенной температуры плавления; при нагревании они постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние.

Находясь в термодинамически неустойчивом состоянии, они проявляют способность кристаллизовываться. Однако кристаллизация тормозится высокой вязкостью при обычных температурах и малой подвижностью крупных анионных радикалов. Поэтому при обычной температуре шлаковые стекла сохраняются в термодинамически неустойчивом состоянии неопределенно долгое время.

Гидравлические свойства доменных шлаков. Даже при самом благоприятном химическом составе ни быстроохлажденные остеклованные, ни тем более медленноохлажденные закристаллизованные шлаки при обычных температурах (до 15—25° С) почти не проявляют активности во взаимодействии с водой и, следовательно, не твердеют.

Однако, как показывают исследования, в доменных шлаках как в кристаллической, так и в стекловидной фазе имеются составляющие, способные при раздельном или совместном воздействии на них механических, химических и тепловых факторов к взаимодействию с водой и гидравлическому твердению, которое обусловлено образованием новых нерастворимых в воде веществ. В частности, геленит $2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$, практически инертный при обычных температурах, под воздействием добавки в виде гидрата окиси кальция приобретает способность гидратироваться и давать при твердении в обычных условиях цементирующие новообразования в гелевидном состоянии типа гидрата геленита $C_2AS\cdot 8H_2O$, а при водотепловой обработке в автоклаве при 175—200° С и более — гидрогранаты типа $C_3AS_{1,2}H_{3,6}$ в виде мелких кристаллов, видимых в оптический микроскоп.

Окерманит — $2CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$ — в нормальных условиях и в нейтральной среде неспособен к гидратации. Под воздействием же гидрата окиси кальция, особенно в условиях водотепловой обработки в автоклаве при тех же температурах, он гидратируется с образованием гидросиликатов кальция — C—S—H(II), по Тейлору, или C_2SH_2, по Боггу, и магния $Mg_3S_2H_2$.

Минерал портландцементного клинкера β-$2CaO\cdot SiO_2$ относительно медленно гидратируется при обычной температуре и дает новообразования в виде C—S—H(I) и C—S—H(II), по Тейлору, или CSH (B) и C_2SH_2 по Боггу, обеспечивающие с течением времени достижение высокой прочности. γ-$2CaO\cdot SiO_2$ в обычных условиях гидратируется весьма медленно и дает новообразования невысокой прочности. Повышение температуры до 140—150° С и более ускоряет процесс гидратации γ-модификации ортосиликата

кальция и приводит к появлению в зависимости от концентрации $Ca(OH)_2$ в растворе гидросиликатов кальция $C_2SH(A)$ и $CSH(B)$, а в условиях автоклавной обработки — C_2SH (C). Введение кремнеземистых добавок, в частности в виде молотого кварцевого песка, при гидратации γ-$2CaO \cdot SiO_2$ в условиях автоклавной обработки приводит к снижению основности образующихся гидросиликатов и появлению гидросиликата C—S—H (I), по Тейлору, CSH (B), по Боггу, и тобермората $C_5S_6H_5$.

Ранкинит $3CaO \cdot 2SiO_2$ при очень тонком измельчении медленно гидролизуется и гидратируется в обычных условиях. При автоклавной обработке под давлением 1,5—4 МПа (200—250° С) с добавками $Ca(OH)_2$ ранкинит взаимодействует с ним, причем образуется $C_2SH(A)$, по Боггу [C_2S α-гидрат, по Тейлору]. Для улучшения вяжущих свойств в условиях автоклавной обработки к ранкиниту целесообразно добавлять окись кальция вместе с молотым кварцевым песком. Это способствует образованию волокнистых гидросиликатов группы CSH(B) с повышенными вяжущими свойствами.

Псевдоволластонит α-$CaO \cdot SiO_2$ при обычных условиях не взаимодействует с водой и, следовательно, не обладает гидравлическими свойствами. При добавках к нему 10—15% $Ca(OH)_2$ он обнаруживает способность твердеть, особенно при водотепловой обработке около 175° С и более. Однако прочность получаемых образцов не превышает 2,5—5 МПа.

Алюминаты кальция $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$ и $CaO \cdot 2Al_2O_3$ встречаются в шлаках в небольших количествах. Все они сравнительно легко гидратируются и при твердении в нормальных условиях приобретают высокую механическую прочность.

По данным Б. Н. Виноградова, явная или потенциальная (проявляющаяся при водотепловой обработке в присутствии активизаторов) гидравлическая активность шлаковых фаз убывает следующим образом: трехкальциевый силикат → алюмоферриты кальция → β-$2CaO \cdot SiO_2$ → основное шлаковое стекло → кислое шлаковое стекло → мелилит → γ-$2CaO \cdot SiO_2$ → мервинит → монтичеллит → низкоосновные алюмосиликаты и силикаты кальция (анортит → ранкинит → псевдоволластонит) → фаялит → пироксены.

Поэтому ценность шлака или золы тем выше, чем больше содержание в них гидравлически активных фаз. При этом наличие определенного количества самостоятельно твердеющих фаз (C_3S, алюмоферритов кальция, β-C_2S или основного шлакового стекла) обусловливает возможность использовать такие шлаки (с активизаторами твердения или без них) для изготовления бетонов, твердеющих в нормальных воздушно-влажных условиях. Если же этих фаз нет или они наблюдаются в небольших количествах, то необходимо вводить активизаторы твердения и применять водотепловую обработку при 95—100° С или даже при 175—200° С (в автоклавах). Введение в стекловидные шлаки небольших количеств щелочей и сульфатов как бы активизирует (возбуждает) их скрытые гидравлические свойства. В соответствии с видом вводимой добавки различают щелочную, сульфатную и комбинированную активизацию шлаков.

Обычно в качестве щелочных активизаторов применяют известь и портландцемент, выделяющий при взаимодействии с водой $Ca(OH)_2$, а в качестве сульфатных — гипс в различных модификациях и ангидрит ($CaSO_4$). При комбинированном возбуждении эти активизаторы вводят одновременно.

Обобщение результатов ряда современных исследований в области коррозии стекол и условий образования гидросиликатов и гидроалюминатов кальция позволяет составить следующую схему щелочной активизации.

При соприкосновении с водой наиболее активные участки стекла на поверхности шлаковых зерен адсорбируют молекулы воды. Как уже указывалось ранее, стекло состоит из комплексных анионов $(SiO_4)^{4-}$, $(AlO_4)^{5-}$ и др., соединенных друг с другом кислородными связями в политетраэдрические структуры разного состава и вида. К этим анионам присоединяются также и катионы-модификаторы по схеме $\equiv$Si — O...Me. При адсорбции воды стеклом происходит обмен относительно слабо связанных ионов — модификаторов щелочных и щелочноземельных металлов из стекла на ионы водорода из воды с образованием на поверхности частичек стекла пленок гидратированного кремнезема, содержащего группы $\equiv$ Si — O...H. Эти пленки препятствуют дальнейшему взаимодействию шлака с водой.

Введение в водный раствор щелочных соединений в виде гидратов окисей натрия, калия, кальция и др. приводит к образованию соответствующих силикатов (например, кальция) по схеме

$$2(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}\,OH) + Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}O)_2 + 2H_2O.$$

Эта реакция является обратимой, и устойчивое существование тех или иных силикатов возможно только при определенной концентрации соответствующих гидратов окисей металлов в водном растворе. В частности, стабильность наименее основных гидросиликатов кальция достигается при концентрациях окиси кальция в растворе не ниже 0,08—0,1 г/л. Для стабильности же низкоосновных гидроалюминатов кальция необходима концентрация окиси кальция около 0,3 г/л.

Образование устойчивых силикатов (и алюминатов) при предельных концентрациях гидратов окисей металлов сопровождается разрушением пленок гидратированного кремнезема. В результате обнажаются и становятся доступнее для воды более глубокие участки стекла. Это в свою очередь сопровождается дальнейшим его гидролизом и гидратацией. Значительная растворимость в воде глинозема, а также алюминатов кальция в этих условиях способствует их выносу в окружающий раствор и образованию в последнем пор и капилляров, обеспечивающих дальнейший интенсивный доступ воды, гидролизующей стекло.

Таким образом, введение небольших количеств щелочных активизаторов создает своеобразный толчок, нарушающий термодинамически неустойчивое равновесие шлакового стекла. Последнее в дальнейшем при взаимодействии с водой самопроизвольно перестраивается с образованием более устойчивых гидросиликатов, гидроалюмосиликатов и гидроалюминатов кальция, обусловливающих схватывание и твердение всей системы. Состав новообразований при этом зависит от состава самого стекла, количества активизаторов, концентрации в водном растворе гидроксильных ионов и температурного фактора.

А. А. Новопашин, по данным своих работ, считает, что повышенной интенсификации гидратации шлакового стекла способствует щелочная среда с pH, близкой к 14. В этом случае особенно эффективно затворять известково-шлаковые смеси водными растворами щелочей, создающих высокую концентрацию гидроксильных ионов. Последние, характеризуясь малым ионным радиусом (0,96 Å), относительно легче проникают в структуру стекловидного шлака и способствуют его гидратации.

Оснóвные доменные шлаки содержат обычно 44—48% окиси кальция, 35—38% кремнезема и 5—10% глинозема. Под действием вводимых в них 5—10% извести или портландцемента они подвергаются щелочной активизации. Гидратация при обычных температурах таких шлаков (не говоря уже о кислых) может привести к образованию лишь низкоосновных волокнистых гидросиликатов кальция состава (0,8—1,35) $CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,5H_2O$ [общей формулой C—S—H (I), по Тейлору, или CSH (B) по Боггу], а также двухкальциевого гексагонального метастабильного гидроалюмината $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ или, скорее, гидрогеленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$. Образованию последнего должно особенно благоприятствовать непосредственное взаимодействие кремнезема и глинозема, составляющих аморфную и кристаллитную части стекла во время полной перестройки его структуры при гидролизе. Обычно при таких условиях концентрация окиси кальция в водном растворе не превышает 0,2—0,3 г/л, что обеспечивает, однако, устойчивость указанных соединений.

Введение же в оснóвные доменные шлаки значительных количеств извести (до 25—40%) или портландцемента (50—65%) вызывает образование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция с повышенной оснóвностью. При нагревании указанных гидросиликатов типа CSH (B) до 100° C образуется соединение с 1 молекулой, а при нагревании до 220° C — с 0,5 молекулы гидратной воды. Нагревание до 450—550° C приводит к полному обезвоживанию вещества. Потеря воды сопровождается значительной его усадкой.

Сульфатная активизация шлаков отличается от щелочной тем, что сульфат кальция непосредственно взаимодействует с глиноземом, гидратом окиси кальция и водой с образованием гидросульфоалюминатов кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, способствующих наряду с другими новообразованиями твердению шлаковых цементов.

Скрытая способность к гидравлическому твердению, проявляющаяся под влиянием небольших добавок активизаторов, отличает гранулированные доменные шлаки от кислых активных (гидравлических) добавок. Последние не обладают самостоятельными вяжущими свойствами. Цементирующие новообразования в них возникают только в результате прямого взаимодействия гидрата окиси кальция с активным кремнеземом и глиноземом добавок.

Имеются, однако, металлургические и топливные шлаки с пониженным содержанием окиси кальция (20—30%), которые характеризуются промежуточными свойствами. Если в них вводить значительное количество извести, то они взаимодействуют с CaO как с кислой гидравлической добавкой. При небольших же добавках твердеют преимущественно за счет гидратации составляющих их компонентов.

Гидравлическая активность шлаковых стекол почти любого химического состава резко возрастает при тепловлажностной обработке, особенно в автоклаве.

Грануляция доменных шлаков. Поскольку у стекловидных шлаков гидравлическая активность повышенная, доменные шлаки, предназначенные для изготовления вяжущих веществ, гранулируют, т. е. быстро охлаждают водой, паром или воздухом.

Способ резкого охлаждения шлаковых расплавов водой, открытый в середине XIX в., использовали вначале только для получения шлака в виде сыпучей массы, состоящей из небольших зерен (гранул), что позволяло легко перемещать его. В 1862 г. Ланген обнаружил, что гранулированный с помощью воды доменный шлак в тонкоизмельченном виде способен к гидравлическому твердению. В последующие годы было установлено, что быстрое охлаждение шлаковых расплавов и получение гидравлически активных гранулированных шлаков в стекловидном состоянии возможно также с помощью водяного пара, воздуха или совместного их воздействия.

Современные исследования показывают, что активность гранулированных шлаков зависит от температуры шлакового расплава в момент грануляции. По данным Н. Н. Семеновкера и М. Г. Кашперского, при относительно низких температурах расплава (1380—1420° С) в процессе грануляции получаются шлаки с пониженной активностью, гидравличность же их резко возрастает при температурах расплава 1420—1480° С, достигая максимума в области температур начала образования кристаллической фазы. Более высокие температуры расплава (1600° С и выше) хотя и способствуют получению полностью остеклованных шлаков при грануляции, но гидравлическая их активность более низкая. Надо полагать, что оптимальная температура расплава при грануляции в сильной мере зависит от его состава и от способа грануляции. В настоящее время на металлургических заводах применяют два способа грануляции шлаков — мокрый и полусухой.

При мокром способе грануляции огненно-жидкие шлаки сливают в бассейн с водой. Бассейные установки (рис. 50) размещают вблизи доменных печей. Обычно они представляют собой прямоугольные бетонные резервуары объемом 450—800 м³, наполненные водой. Шлак в бассейны сливают из шлаковозных ковшей. При соприкосновении струи расплавленного шлака с водой он мгновенно охлаждается, причем под воздействием образующегося пара и выделяющихся из шлака растворенных газов масса распадается на мелкие зерна — гранулы размером до 5—10 мм. При мокрой грануляции на 1 т шлака расходуется 2—2,5 м³ воды.

Из бассейнов шлак подают в вагоны и другие транспортные средства с помощью грейферных мостовых или портальных кранов, экскаваторов, скреперных лебедок и т. п.

Бассейные установки отличаются большой производительностью, относительно невысокой капиталоемкостью и обслуживаются небольшим числом рабочих.

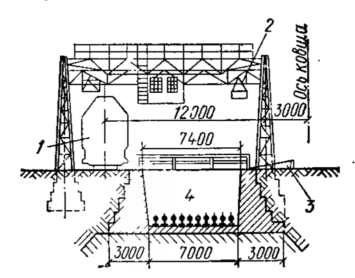


Рис. 50. Бассейная установка для мокрой грануляции доменных шлаков

1 — железнодорожный вагон; 2 — грейферный кран; 3 — желоб для слива расплава; 4 — бассейн железобетонный

Однако мокрому способу грануляции присущи и серьезные недостатки: получаемые шлаки имеют высокую влажность (20—30%), поэтому при их перевозке увеличивается непроизводительная загрузка вагонов; необходимы повышенные затраты тепла на сушку шлака (до 80 кг условного топлива на 1 т сухого шлака); в зимних условиях вследствие высокой влажности шлаки в вагонах, бункерах и на открытых складах могут смерзаться, что вызывает затруднения в работе, простои вагонов и большие затраты труда на их разгрузку.

Полусухой способ грануляции более эффективен. Его осуществляют в барабанных, гидроударных, гидрожелобных и других установках. Наиболее эффективны гидрожелобные установки. В настоящее время их преимущественно применяют при грануляции шлаков вне доменного цеха. Гидрожелобная установка (рис. 51) состоит из приемной ванны *2*, в которую сливают шлак, и наклонного грануляционного желоба *3* длиной до 10 м. К верху желоба подводится вода под давлением до 0,8—1 МПа с помощью центробежного насоса *4*. Воду подводят либо гидромонитором с сопловыми насадками, либо через трубы со щелевидными отверстиями для образования сильных струй воды. Расплав из шлаковозного ковша *1* сливают в ванну, далее он попадает в грануляционный желоб, где подхватывается пучком сильных струй воды, выбрасываемых из отверстий насадки или щелевидных отверстий, охлаждается, разбивается на гранулы и поступает на приемную пло-

щадку. Отсюда шлак забирают грейферным краном и грузят в вагоны.

Для снижения количества воды на грануляцию применяют водовоздушную грануляцию. Для этого к гидрожелобу через сопло вентилятором высокого давления подают воздух. Расход воды на таких установках составляет около 1,5 м³ на 1 т шлака; влажность гранулированного шлака колеблется в пределах 5—7%. Производительность установки около 120 000 т шлака в год.

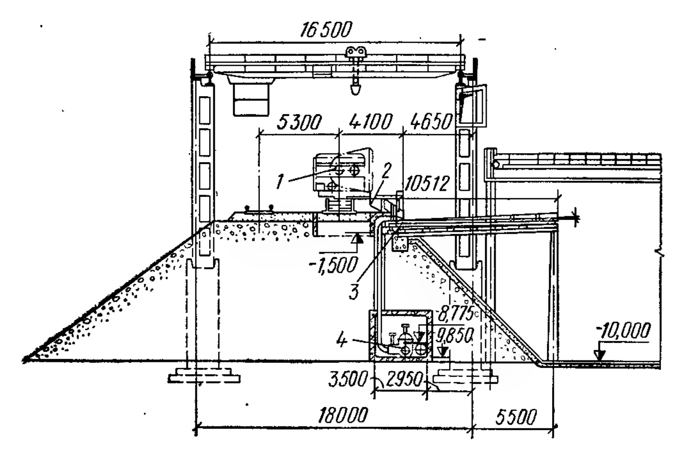


Рис. 51. Гидрожелобная установка для полусухой грануляции шлаков

Переход к строительству доменных печей большого объема вызвал необходимость создания новых методов переработки огненно-жидких шлаков непосредственно у доменной печи и бесковшовой уборки их от печей. На установке для грануляции шлаков у доменной печи, сооруженной на Криворожском металлургическом заводе, грануляция шлака осуществляется в грануляционном желобе водой, подаваемой под давлением 0,7—0,8 МПа через специальную многосопловую насадку. Гранулированный шлак из желоба выносится водой в приемник пульпы, из которого пульпонасосом подается по трубопроводам на склад. Расход воды на такой установке составляет 3,4—3,8 м³ на 1 т шлака. Получаемый гранулированный шлак при большой однородности отличается значительной влажностью.

Гранулированные доменные шлаки используют для изготовления смешанных гидравлических вяжущих веществ — шлакового портландцемента; сульфатно-шлакового цемента; известково-шлакового цемента; в качестве компонента для производства портландцемента, а также активной минеральной добавки к портландцементу при его помоле; в виде заполнителей при изготовлении бетонов.

Отвальные медленно охлажденные доменные шлаки до недавнего времени применяли в строительстве лишь как заполнители при изготовлении легких и тяжелых бетонов. Сейчас советские ученые установили возможность их использования для изготовления шлаковых цементов автоклавного твердения.

б. Передельные шлаки черной металлургии

Передельные металлургические шлаки образуются, в частности, при получении стали из чугуна в мартеновских печах, а также при плавке чугуна в вагранках.

Несмотря на большой масштаб выплавки стали, количество получаемых сталеплавильных шлаков сравнительно невелико — их выход колеблется в пределах 7—10% массы выплавленной стали и составляет около 15 млн. т в год.

В СССР сталь плавят главным образом мартеновским способом, при котором побочным продуктом являются основные мартеновские шлаки. В мартеновских шлаках сумма основных окислов существенно выше суммы кислотных. В них также в значительно больших количествах содержатся окислы железа, марганца, магния. В основных мартеновских шлаках почти всегда имеются включения металла. Эти шлаки не гранулируются, а сливаются в отвалы, где медленно остывают. При остывании из-за высокой их основности они практически полностью кристаллизуются и, как правило, почти не содержат стекла. Фазовый состав мартеновских шлаков более сложен, чем доменных. Это обусловлено большим разнообразием сырьевых материалов, включающих легирующие добавки (хром, марганец, никель и др.), раскислители и т. д.

Из других шлаков черной металлургии для производства вяжущих представляют интерес электропечные шлаки от плавки феррохрома и феррованадия с высоким содержанием окиси кальция и кремнезема. В этих шлаках обычно в больших количествах содержится ортосиликат кальция, поэтому при охлаждении они рассыпаются в шлаковую муку с образованием γ-C_2S.

Почти все шлаковые минералы, содержащиеся в передельных шлаках черной металлургии, за исключением

β-$2CaO \cdot SiO_2$ и алюминатов кальция, при обычных температурах не взаимодействуют с водой. Однако при водотепловом воздействии в автоклавах тонкоизмельченные основные мартеновские шлаки, шлаки феррохрома, феррованадия и ваграночные шлаки гидратируются и твердеют. Твердение их обусловлено главным образом гидратацией в условиях автоклавной обработки β-C_2S и γ-C_2S, дающих гидросиликаты типа C_2SH (A), а также алюминатов и ферритов кальция, способных образовывать гидрогранаты вида $3CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$ и твердые растворы. Введение в шлаки окиси кальция или гипса ухудшает их гидравлические свойства при твердении в автоклаве, по-видимому, вследствие образования высокоосновных гидросиликатов кальция и замедления гидратации β-$2CaO \cdot SiO_2$.

Хороших результатов при твердении этих шлаков в автоклаве достигают, вводя в них для активации смесь, состоящую из извести, гипса и молотого кварцевого песка. В этом случае образуется много тонкодисперсных цементирующих новообразований, обусловливающих высокую прочность бетона.

Ваграночные шлаки также проявляют значительную активность только при автоклавной обработке.

Передельные шлаки черной металлургии применимы для изготовления цементов автоклавного твердения, а нерассыпающиеся их разновидности используют в качестве заполнителей для изготовления обычных бетонов.

в. Электротермофосфорные гранулированные шлаки

Шлаки этого вида являются побочным продуктом электротермической переработки фосфатного минерального сырья — фосфоритов и апатитов — с целью извлечения из них элементарного фосфора. При температурах 1450—1550° С шихта плавится, при этом протекают процессы восстановления фосфора из окисных соединений и его возгонка. Расплав после выделения фосфора подвергают водной грануляции, причем образуется мелкозернистый шлак в количестве 10—12 т на 1 т фосфора. Он состоит в основном из двух компонентов — окиси кальция и кремнезема, суммарное содержание которых достигает 80—85%. Шлаки характеризуются преобладанием прозрачного бесцветного стекла.

Электротермофосфорные гранулированные шлаки успешно используют при производстве шлаковых цементов, в частности шлакопортландцемента, заменяя доменные шлаки.

По ГОСТ 3476—74 в этих шлаках должно содержаться:

двуокиси кремния, не менее	38%
суммы окиси кальция и окиси магния, не менее . . .	43%
пятиокиси фосфора, не более	2,5%

г. Топливные гранулированные шлаки

Топливные гранулированные шлаки образуются при пылевидном сжигании каменных углей при 1500—1700° С и удалении минеральной их части из топки в виде шлакового расплава, который затем гранулируют, сливая в воду. Выход таких шлаков в стране составляет около 5 млн. т в год. Они имеют сравнительно однородный химический и фазовый состав при незначительном содержании несгоревшего топлива. Наряду с наиболее распространенными топливными шлаками, содержащими до 3—5% окиси кальция, встречаются гранулированные шлаки (а также золы), количество окиси кальция в которых составляет 20—35%. Эти шлаки особенно ценны для изготовления вяжущих веществ.

Топливные гранулированные шлаки состоят в основном из прозрачного кислого ферроалюмосиликатного стекла, содержащего до 85—92% $SiO_2 + Al_2O_3 + FeO$.

По исследованиям А. В. Волженского, К. В. Гладких и Б. Н. Виноградова, топливные гранулированные шлаки с малым содержанием окиси кальция неспособны самостоятельно твердеть, но гидравлически активны в смеси с известью и гипсом или портландцементом в условиях водотепловой обработки (при температурах 90—200° С). Топливные шлаки (и золы) со значительным содержанием окиси кальция (25—35% и более) способны самостоятельно твердеть при небольших добавках извести и гипса. По данным тех же авторов, при твердении вяжущих из топливных гранулированных шлаков и зол в автоклавах образуются цементирующие вещества в виде гидрогранатов и медленно кристаллизующихся комплексных соединений сложного, не установленного пока химического состава, содержащих серный ангидрид.

2. ШЛАКОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

а. Шлакопортландцемент

Шлакопортландцементом называется гидравлическое вяжущее, получаемое путем тонкого измельчения портландцементного клинкера совместно с гранулированным доменным или электротермофосфорным шлаком, а также с двуводным гипсом. Для получения быстротвердеющего шлакопортландцемента порошок портландцемента иногда размалывают с гранулированным шлаком. Шлака в шлакопортландцементе должно быть не менее 21% и не более 60% по массе (ГОСТ 10178—76). В шлакопортландцементе марки 300 содержание доменного гранулированного шлака допускается свыше 60%, но не более 80% массы цемента. Гипс вводят в шлакопортландцемент для регулирования сроков схватывания, а также в качестве активизатора твердения шлака.

По своим физико-механическим свойствам шлакопортландцемент близок к обычному портландцементу, но выгодно отличается от него более низкой стоимостью. При прочих равных условиях стоимость его на 15—20% ниже стоимости портландцемента. Сейчас примерно около 25% всего выпускаемого в нашей стране цемента приходится на долю шлакопортландцемента. В значительных количествах издавна выпускается он и в других странах (Франция, ГДР, ФРГ, США, Англия и др.).

Клинкер на заводах шлакопортландцемента целесообразно изготовлять с применением в качестве глинистого компонента гранулированного шлака. При этом близость химических составов доменных шлаков и портландцемента позволяет получать сырьевую смесь надлежащего качества при небольших добавках известняка. Это уменьшает расход топлива на диссоциацию карбоната кальция и, следовательно, на обжиг цемента. Сырьевую смесь готовят тонким измельчением шлака и известняка, взятых в установленном соотношении.

Для получения клинкера можно применять медленно охлажденные доменные шлаки, однако их дробление и помол требуют повышенных затрат электроэнергии, и поэтому обычно предпочитают использовать гранулированные шлаки.

При изготовлении шлакопортландцемента гранулированный шлак предварительно сушат в сушильных барабанах или, что эффективнее, в специальных установках в условиях кипящего слоя до влажности, не превышающей 1—2%. В этих установках паросъем достигает 230—250 кг/м³ при расходе тепла 4190—4600 кДж/кг испаренной воды. Шлак не следует нагревать выше 600—700° С, так как при более высокой температуре он может расстекловываться, что вызывает уменьшение его гидравлической активности.

Однако, по данным М. И. Стрелкова, при нагревании выше 600—700° С ухудшаются свойства только активных доменных гранулированных шлаков. Шлаки же низкоактивные, подвергнутые тепловой обработке при 500—750° С, проявляют увеличенную активность, причем прочность цементов на их основе может возрасти на 30 и даже 60% по сравнению с прочностью цементов на тех же шлаках, но не подвергшихся нагреванию при указанных температурах. Таким образом, шлаки следует сушить при оптимальных температурах, устанавливаемых предварительными опытами.

Высушенный шлак, портландцементный клинкер и гипс дозируют и направляют на помол в шаровые мельницы. Для облегчения помола можно вводить специальные добавки в количестве до 1% массы цемента (поверхностно-активные, уголь и др.), не ухудшающие его качество.

В настоящее время выпускается также быстротвердеющий шлакопортландцемент, который обладает более интенсивным, чем обычные шлакопортландцементы, нарастанием прочности в начальный период твердения. Быстротвердеющий шлакопортландцемент изготовляют тонким измельчением до 4000—5000 см²/г высококачественных клинкеров и активных гранулированных шлаков, смешиваемых в строго установленном соотношении.

При производстве быстротвердеющих шлакопортландцементов иногда применяют двухстадийный помол материалов: вначале измельчают клинкер, а затем ведут совместный помол цементного порошка со шлаком. При таком помоле тонкие фракции шлакопортландцемента состоят преимущественно из клинкерных частичек, обусловливающих быстрое твердение вяжущего.

Повышению активности шлакопортландцемента способствуют уменьшение доли шлака в цементе и увеличение тонкости его помола.

Содержание основных гранулированных шлаков в обычном шлакопортландцементе достигает 50—60%, а кислых — 30—40% (в зависимости от качества шлака и клинкера). Иногда в шлакопортландцементах до 8—10% шлака заме-

няют кислой активной кремнеземистой добавкой (трепел, опока и т. п.), что, по мнению некоторых исследователей, способствует значительному увеличению его прочности (Феррари и др.).

В остальном производственные процессы и оборудование, применяемое на заводах шлакопортландцемента, подобны тем, какие используются на заводах портландцемента.

Процессы твердения шлакопортландцемента более сложны, чем обычного портландцемента, поскольку в реакции с водой участвуют оба его компонента — клинкер и гранулированный доменный или электротермофосфорный шлак.

При затворении шлакопортландцемента во взаимодействие с водой в первую очередь вступают клинкерные частички. Первоначально в основном образуются те же соединения, что и при гидратации портландцемента. При обычных температурах гидратация C_3S и C_2S в клинкерной составляющей приводит вначале (когда в твердеющем тесте имеется пересыщенный раствор гидрата окиси кальция) к образованию волокнистых гидросиликатов кальция состава $(1,7—2) CaO \cdot SiO_2 \cdot (2 — 4)H_2O$, обозначаемых общей формулой C_2SH_2, по Боггу, или C—S—H (II), по Тейлору. В дальнейшем вследствие снижения концентрации гидрата окиси кальция в растворе, частично поглощаемого шлаковым компонентом, образуются менее основные гидросиликаты состава $(0,8—1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,5H_2O$ типа CSH (B) по Боггу [C—S—H (I) по Тейлору].

Параллельно при гидратации C_3S и C_2S выделяется и гидрат окиси кальция. Гидратация C_3A и C_4AF портландцемента на начальной стадии его взаимодействия с водой приводит к образованию соответственно C_4AH_{13} и C_4FH_{13}. Одновременно гипс взаимодействует с алюминатами кальция с образованием $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (30 — 32)H_2O$, регулирующего схватывание шлакопортландцемента. Но по мере вовлечения доменного шлака в реакции гидролиза и гидратации под воздействием щелочной и сульфатной активизации и взаимодействия его с гидратом окиси кальция состав новообразований претерпевает значительные изменения. Преобладающими в них оказываются CSH (B) и метастабильный двухкальциевый гидроалюминат C_2AH_8.

Ряд исследований дает основание полагать, что в этих условиях образуется также гидрогеленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ или же гидрогранаты общей формулы $C_3A_{1-x}F_xS_zH_{6-2z}$, а трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция преобразуется в односульфатную $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

Механизм взаимодействия шлакового стекла с водой под воздействием щелочной и сульфатной активизации уже разобран ранее.

Таким образом, в затвердевшем шлакопортландцементе преобладают низкоосновные гидросиликаты кальция, образующиеся в высокодисперсном гелевидном состоянии. Это отражается на его технических свойствах (повышенные по сравнению с портландцементом усадочные деформации затвердевшего камня при его увлажнении и высыхании и др.).

Вместе с тем при надлежащем составе вяжущего отсутствие или незначительное содержание в цементном камне свободного гидрата окиси кальция и переход глинозема в низкоосновные гидроалюминаты или гидрогеленит способствуют повышению сульфатостойкости шлакопортландцементов по сравнению с портладцементами.

При твердении шлакопортландцементов при повышенных температурах (80—100° С) состав новообразований практически остается таким же, как и при твердении при обычных температурах (10—25° С). В процессе же твердения этих вяжущих в автоклавах при температурах 174,5—200° С и давлении насыщенного водяного пара 0,8—1,5 МПа (изб.) возникают иные новообразования, из которых свойства цементного камня определяют гидросиликаты состава $(1,8—2,4) CaO \cdot SiO_2 \cdot (1—1,25) H_2O$ [с общей формулой C_2SH (A)], CSH (B) и гидрогранаты. Одновременно при автоклавной обработке значительно увеличивается размер частичек новообразований, часть которых становится видимой в оптический микроскоп.

Как показывает ряд исследований, твердение шлакопортландцемента на основе доменного шлака при обычной температуре сопровождается связыванием воды, не испаряющейся при 105° С, в количестве 15% массы вяжущего (через 28 сут твердения смесей с *В/Ц* от 0,2 до 0,65). При этом возникают контракционные поры, суммарный объем которых равен 0,4—0,5 $см^3$/г связанной воды, не испаряющейся при 105° С. Пористость при твердении портландцементов достигает в среднем 0,28 $см^3$/г неиспаряющейся воды.

Свойства шлакопортландцемента. Плотность шлакопортландцемента колеблется в пределах 2,8—3 г/$см^3$, уменьшаясь с увеличением содержания в цементе гранулированного доменного шлака.

Объемная масса в рыхлонасыпном состоянии 900—1200, а в уплотненном — 1400—1700 кг/$м^3$.

Водопотребность шлакопортландцемента существенно не отличается от водопотребности обычных портландцементов. В ряде случаев при равной удобообрабатываемости в растворные или бетонные смеси на шлакопортландцементе нужно добавлять воды меньше, чем при использовании портландцемента.

Водоотделение из теста, полученного затворением шлакопортландцемента, несколько больше, чем из теста портландцемента. С увеличением тонкости помола его водоудерживающая способность значительно возрастает. Быстротвердеющий шлакопортландцемент, измельченный до удельной поверхности 4000 см²/г, характеризуется большей водоудерживающей способностью, чем рядовой портландцемент.

Скорость схватывания зависит от химического состава шлака и соотношения в шлакопортландцементе шлака и портландцементного клинкера, а также от содержания гипса. Добавление 30—50% шлака к быстросхватывающемуся измельченному клинкеру (даже без гипса) позволяет получать, как правило, нормально и медленно схватывающийся продукт. Введение гипса, замедляя схватывание портландцементного клинкера, значительно ускоряет схватывание шлакопортландцемента, возбуждая гидравлическую активность шлака.

Обычный шлакопортландцемент, содержащий 50—60% шлака, схватывается медленнее, чем рядовой портландцемент. Однако он удовлетворяет общим для всех клинкерных цементов нормам; начало схватывания — не ранее 45 мин и конец — не позднее 10 ч.

Прочность. Шлакопортландцемент соответственно ГОСТ 10178—76 разделяют по показателям прочности на марки 300, 400 и 500.

Активность шлакопортландцемента при одинаковой тонкости помола определяется главным образом оптимальным для данного шлака химическим и минералогическим составом клинкера и соотношением между шлаком и клинкером. Для производства шлакопортландцемента предпочтителен клинкер активностью 40—50 МПа с умеренно повышенным содержанием C_3A (до 12%) и преобладанием C_3S в силикатной части.

Шлакопортландцемент характеризуется относительно медленным нарастанием прочности в начальные сроки твердения, что особенно ощутимо при испытании образцов из пластичного раствора. В более отдаленные сроки твердения прочность обыкновенного шлакопортландцемента возрастает и через 2—3 мес даже превосходит прочность портландцемента той же марки.

Рядовой шлакопортландцемент по сравнению с портландцементом при схватывании и твердении более чувствителен к влиянию температуры окружающей среды.

При пониженных положительных температурах (2—6° С) его схватывание и твердение значительно замедляются, а при тепловлажностной обработке резко ускоряются. Термообработка бетонов на шлакопортландцементе при 80—95° С способствует ускорению процессов твердения, причем через 28 сут прочность пропаренных бетонов в 1,5—2 раза превосходит прочность тех же бетонов, твердевших при обычной температуре (15—20° С).

Активность обычных шлакопортландцементов и портландцементов, измельченных до удельной поверхности около 3000 см²/г, при длительном хранении изменяется примерно одинаково. Быстротвердеющий же шлакопортландцемент при хранении вследствие значительной удельной поверхности относительно быстро теряет активность и особенно способность к интенсивному росту прочности в ранние сроки твердения (1—3 сут). Поэтому быстротвердеющие шлакопортландцементы следует применять после изготовления в первые 5—7 сут и во всяком случае не позднее двух недель. В эти сроки прочность цемента при хранении снижается относительно мало.

Равномерность изменения объема. Шлакопортландцемент при твердении обычно отличается равномерным изменением объема. Даже при использовании клинкеров с повышенным коэффициентом насыщения, содержащих до 3,5 % свободной окиси кальция и поэтому непригодных для получения портландцемента, свободная CaO в шлакопортландцементе связывается шлаком и не вызывает неравномерности изменения объема. Шлакопортландцемент менее чувствителен и к повышенным добавкам гипса.

Тепловыделение при твердении шлакопортландцемента меньше, чем у портландцемента, причем тем меньше, чем больше в нем шлака, и тем значительнее, чем выше его удельная поверхность (табл. 31).

Тепловыделение быстротвердеющего шлакопортландцемента примерно такое же, как и портландцемента.

Усадка и набухание шлакопортландцемента при одинаковой тонкости помола характеризуются приблизительно такими же показателями, что и усадка и набухание обычного портландцемента. С увеличением содер-

жания в клинкере C_2S и повышением тонкости помола усадка и набухание шлакопортландцемента, как и портландцемента, возрастают.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент вследствие высокой удельной поверхности обладает повышенной усадкой, достигающей через 3 мес 0,6—0,7 мм/м (у образцов из пластичного раствора 1:3). Поэтому его не следует применять в тех областях строительства, где предъявляются особые требования к значению усадочных деформаций, например, при устройстве дорожных покрытий в условиях сухого и жаркого климата.

По интенсивности миграции влаги бетоны на шлакопортландцементах и портландцементах практически равноценны.

Жаростойкость шлакопортландцемента значительно превосходит жаростойкость портландцемента. Шлакопортландцемент способен без снижения прочности выдерживать длительное воздействие высоких температур (600—800° С). Это объясняется главным образом пониженным содержанием в последнем свободного $Ca(OH)_2$.

Стойкость шлакопортландцементов при воздействии мягких и сульфатных вод выше, чем портландцементов. В частности, против сульфатной агрессии более стойки шлакопортландцементы с пониженным количеством клинкера, содержащие кислые малоалюминатные шлаки с повышенным (до 8—10%) количеством MgO. Вместе с тем необходимо отметить, что шлакопотрландцементы такого состава часто характеризуются невысокой активностью.

Повышенная стойкость шлакопортландцементов в мягких водах объясняется образованием при их твердении цементирующих новообразований пониженной основности и незначительным содержанием в цементном камне гидрата окиси кальция. В связи с этим для частей сооружений, постоянно находящихся в воде, в частности речной, предпочтительнее шлаковые портландцементы, а не обычный портландцемент.

Значительное снижение концентрации гидрата окиси кальция в жидкой фазе твердеющего шлакопортландцемента уменьшает возможность образования трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция (эттрингита) при проникании сульфатных вод. Поэтому в затвердевшем цементном камне не возникают вредные объемные деформации, нарушающие его структуру. Этим объясняется более высокая стойкость шлакопортландцементных бетонов в минерализованных сульфатных водах по сравнению со стойкостью бетонов на портландцементе. В кислых и углекислых водах, в которых степень разрушения цементного камня мало зависит от содержания в нем $Ca(OH)_2$, стойкость шлакопортландцемента примерно такая же, как и портландцемента.

Таблица 31. **Тепловыделение обычных и шлаковых портландцементов**

Вид цемента	Удельная поверхность см²/г	Теплота гидратации через 3 сут, кДж/кг
Портландцемент	3000	188
Шлакопортландцемент	3010	81
Быстротвердеющий шлакопортландцемент	4100	174

Сохранность стальной арматуры в бетонах на шлакопортландцементе вполне удовлетворительная и почти такая же, как в портландцементных бетонах.

Морозостойкость шлакопортландцемента несколько ниже морозостойкости портландцемента; она уменьшается с увеличением в нем содержания шлака. Это объясняется несколько меньшей плотностью и повышенной водопроницаемостью бетонов на шлакопортландцементе. Бетоны на шлакопортландцементе обычно выдерживают 50—100 циклов замораживания и оттаивания. Поэтому шлакопортландцемент не рекомендуют для изделий и конструкций, работающих в особенно суровых условиях, например в плитах-оболочках гидротехнических сооружений, размещаемых в зоне меняющегося уровня воды и систематически замерзающих и оттаивающих в водонасыщенном состоянии.

Морозостойкость быстротвердеющего шлакопортландцемента несколько выше, чем рядового цемента.

Области применения шлакопортландцемента. Шлакопортландцемент применяется в основном в тех же областях строительства, что и обычный портландцемент. Вследствие пониженного тепловыделения и повышенной жаростойкости его предпочитают портландцементу при изготовлении бетонов для массивных сооружений, а также в конструкциях горячих цехов.

Повышенная стойкость по отношению к действию мягких и сульфатных вод, пониженное тепловыделение шла-

копортландцемента позволяют эффективно использовать его и в гидротехническом морском и речном строительстве (с учетом при этом норм агрессивности воды-среды). Однако в отличие от портландцемента он неэффективен в частях сооружений, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию или увлажнению и высыханию.

Шлакопортландцемент, как и портландцемент, широко применяют в производстве сборных бетонных и железобетонных конструкций и изделий, в частности изготовляемых с использованием тепловлажностной обработки. Быстротвердеющий шлакопортландцемент рекомендуется при изготовлении сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций, когда требуется высокая прочность в начальные сроки, а также при изготовлении сборных конструкций с применением водотепловой обработки.

Если бетоны на шлакопортландцементе используют при пониженных положительных температурах (ниже 10° С), то необходим искусственный обогрев (за исключением массивных сооружений).

Во всех областях применения шлакопортландцемент оказывается экономичнее портландцемента и пуццоланового портландцемента той же активности.

б. Сульфатно-шлаковый цемент

Сульфатно-шлаковый цемент — гидравлическое вяжущее вещество, изготовляемое совместным помолом гранулированного доменного шлака и гипса или ангидрита с небольшими добавками щелочного возбудителя его твердения.

Толчком к производству сульфатно-шлакового цемента явилось предложение Кюля (1908 г.) об активизации вяжущих свойств доменных гранулированных шлаков с помощью гипса. В СССР большие исследования в области сульфатной активизации шлаков проведены П. П. Будниковым с сотрудниками.

Обычно сульфатно-шлаковый цемент содержит 80—85% шлака, 10—15% ангидрита или двуводного гипса, до 5% портландцеметного клинкера или 2% извести. Разновидность сульфатно-шлакового цемента, предложенную П. П. Будниковым с сотрудниками, получают помолом гранулированного доменного шлака с обожженным доломитом и ангидритом или двуводным гипсом.

При использовании основных доменных шлаков наиболее высокая активность характерна обычно для цементов, состоящих из 90% шлака, 5% ангидрита и 5% доломита,

обожженного при 800—900° С. При кислых доменных шлаках оптимальные составы цемента следующие (%): 85 шлака, 5—8 ангидрита и 7—8 доломита, обожженного при 1000—1100° С. Применение искусственно полученного ангидрита позволяет получать цемент более высокой прочности. Введение доломита вместо извести уменьшает опасность сульфоалюминатного разрушения и дает продукт с более равномерными свойствами.

Для изготовления сульфатно-шлакового цемента целесообразнее всего применять основные доменные шлаки с повышенным содержанием глинозема (в пределах 10—20%) и пониженным — закиси марганца (не более 3%), а также кислые шлаки с модулем основности не менее 0,8 и модулем активности не ниже 0,45 при содержании закиси марганца и глинозема соответственно не более 3,5 и 20%.

Активным сульфатным возбудителем шлака является ангидрит, полученный обжигом; менее активен гипс. Поэтому гипсовый камень перед применением желательно обжигать при температуре 600—800° С. Применение ангидрита повышает стабильность свойств сульфатно-шлакового цемента при более тонком измельчении и способствует длительной его сохранности.

Технология сульфатно-шлакового цемента включает:

складирование сырьевых материалов — гранулированного шлака, гипса или ангидрита и клинкера или извести;

подготовку сырья — дробление и сушку доменного шлака, дробление ангидрита или гипса, а иногда клинкера или извести;

дозирование подготовленных сырьевых материалов;

совместный помол всех компонентов сульфатно-шлакового цемента;

складирование и отгрузку цемента.

Гипс или ангидрит, клинкер или известь дробят обычно, как и при изготовлении других шлаковых цементов, в щековых или молотковых дробилках, а шлак сушат при температуре около 600—700° С. Перед поступлением в мельницу подготовленные сырьевые материалы тщательно дозируют по массе, так как небольшое отклонение в содержании отдельных составляющих, а особенно клинкера или извести, может заметно ухудшить качество готовой продукции.

Сульфатно-шлаковый цемент целесообразно измельчать до остатка 1—3% на сите № 008, что способствует резкому увеличению его активности.

Процессы твердения сульфатно-шлакового цемента связаны в первую очередь со взаимодействием глинозема и сульфата кальция, вводимого в цемент в количестве 10—15%. Большинство исследователей полагают, что при смешении цемента с водой образуется гидросульфоалюминат кальция. По мнению Блондио и др., в течение первых нескольких часов после затворения цемента водой, когда концентрация окиси кальция в водном растворе повышена, появляется эттрингит ($3CaO \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$). В дальнейшем после снижения концентрации окиси кальция до 0,2—0,3 г/л создаются предпосылки к возникновению односульфатной формы гидросульфоалюмината кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$), к переходу эттрингита в эту форму и даже к полному его разложению. Одновременно при указанных концентрациях $Ca(OH)_2$ в водном растворе, по данным Флинта и Уэлса, должны образовываться и гидросиликаты кальция состава $(1—1,3)CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,5H_2O$ [CSH (B)]. Не исключена также возможность появления низкоосновных гидроалюминатов кальция, например, метастабильного C_2AH_8, гидрата геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ и даже гидрата глинозема.

Как известно, введение в состав сульфатно-шлакового цемента избыточного количества извести и портландцемента вызывает неравномерные деформации при длительном твердении такого вяжущего. Это явление следует, по-видимому, объяснить тем, что при повышенной концентрации $Ca(OH)_2$ в водной среде твердеющего цемента (до 0,7—0,8 г/л CaO и более) создаются предпосылки к переходу $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ в эттрингит. Переход сопровождается значительным увеличением объема новообразований и разрушением цементного камня.

По последним данным можно полагать, что образование эттрингита и его влияние на твердение сульфатно-шлакового цемента возможно лишь в начальный период.

В последующем эттрингит может частично разлагаться, а твердение и рост прочности обусловливаются преимущественно образованием гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция.

П л о т н о с т ь этого вяжущего колеблется от 2,9 до 3,1 г/см^3. Объемная масса цемента в рыхлонасыпном состоянии 900—1000, а в уплотненном 1500—1650 кг/м^3.

В о д о п о т р е б н о с т ь сульфатно-шлакового цемента такая же, как и водопотребность шлакового портландцемента, и зависит главным образом от тонкости его измельчения. Однако в отличие от портландцемента и шлакового

портландцемента сульфатно-шлаковый цемент связывает при гидратации значительно больше воды. Поэтому, если при использовании портландцементов увеличение водоцементного отношения сверх 0,3—0,4 приводит обычно к почти линейно выраженному падению прочности, то при сульфатно-шлаковом цементе максимальная прочность достигается лишь при *В/Ц*, равном 0,5—0,6. Это свойство сульфатно-шлакового цемента позволяет изготовлять на нем пластичный бетон без ущерба для его прочности. На сульфатно-шлаковом цементе не рекомендуют изготовлять бетонные смеси с *В/Ц* менее 0,5.

С р о к и с х в а т ы в а н и я этого цемента находятся в пределах, установленных для других цементов: начало — не ранее 30 мин, конец — не позднее 10 ч. Сроки схватывания сульфатно-шлакового цемента с увеличением тонкости его помола значительно уменьшаются: начало схватывания цемента, размолотого до удельной поверхности 5000 см^2/г, по данным Ли, — через 30 мин, конец — через 95 мин.

П р о ч н о с т ь н а с ж а т и е сульфатно-шлакового цемента, определяемая испытанием образцов из раствора жесткой консистенции состава 1:3 (по массе), в возрасте 28 сут достигает 30—40 МПа. Сульфатно-шлаковый цемент наиболее интенсивно твердеет при температуре 20—30° С. При низких положительных температурах окружающей среды (ниже 10° С) рост прочности значительно замедляется, а иногда и прекращается. При температуре более 40° С так же, как и при пропаривании при 60° С и более или запаривании под давлением, сульфатно-шлаковый цемент приобретает невысокую прочность.

При применении этого цемента для возведения наземных сооружений необходимо предохранять бетон от преждевременного высыхания в течение первых 2—3 недель, иначе поверхностный слой его становится хрупким и непрочным.

При длительном хранении на воздухе прочность сульфатно-шлакового цемента, как и других шлаковых цементов, заметно снижается.

С т о й к о с т ь. Сульфатно-шлаковый цемент отличается от портландцемента и шлакового портландцемента повышенной стойкостью против воздействия мягких и сульфатных вод. Имеются сведения о повышенной стойкости бетонов на этом цементе против действия молочной кислоты, льняного масла, водных растворов сульфатов магния и алюминия (при их концентрации до 2%), а также сульфата аммония (до 0,5%).

В бетонах на сульфатно-шлаковых цементах, не подвергающихся увлажнению, коррозия арматуры не развивается. При повышенной влажности арматура ржавеет.

Наибольший эффект дает применение сульфатно-шлакового цемента при возведении массивных бетонных и железобетонных подземных и подводных сооружений, особенно подверженных действию агрессивных (морской, сульфатных и др.) вод и выщелачиванию. При использовании его в наземных конструкциях, как указывалось, необходимо увлажнять бетоны и растворы на сульфатно-шлаковом цементе в течение 2—3 недель для предотвращения образования хрупкого и рассыпающегося поверхностного слоя.

Применение этого цемента при температурах ниже 10° С должно сопровождаться обогревом бетона. Не рекомендуется использовать сульфатно-шлаковый цемент в конструкциях, подвергающихся систематическому попеременному замораживанию и оттаиванию или увлажнению и высыханию.

в. Известково-шлаковое вяжущее

Это — гидравлическое вяжущее вещество, получаемое совместным измельчением негашеной извести, гранулированного доменного или электротермофосфорного шлака с добавкой небольшого количества гипса (не более 5% по массе смеси), относящееся к группе известесодержащих. Состав и свойства его регламентируются ГОСТ 2544—76.

Содержание извести в вяжущем устанавливают в зависимости от качества шлака в пределах 10—30% массы смеси. Иногда его называют цементом.

В ряде случаев при введении в него большого количества негашеной извести (более 20%) наблюдается чрезмерно быстрое схватывание и даже неравномерное изменение объема при твердении. Для устранения таких явлений применяют замедлители схватывания извести или прибегают к повторному перемешиванию бетонной или растворной смеси, приводящему, однако, к некоторому снижению прочности бетона или раствора. Иногда целесообразно бывает уменьшить содержание извести в вяжущем.

Лучшими шлаками для известково-шлакового цемента являются основные и слабокислые с повышенным содержанием глинозема и низким содержанием закиси марганца (не более 3—4 %).

Технология известкого-шлакового вяжущего значительно проще, чем шлакопортландцемента, и включает обычно следующие операции: складирование сырьевых материалов, сушку шлака, дробление извести, дробление гипса, дозирование сырьевых материалов перед помолом, совместный помол, складирование и отправку потребителям готового цемента. Хранить материалы (особенно известь) нужно в закрытых складах, а шлак и гипс можно и под навесами.

Измельчают известь и гипс обычно в молотковых или ударно-центробежных дробилках до размера частиц не более 5—10 мм. Шлак сушат при температуре 600—700° С, устанавливаемой опытным путем.

Применение негашеной извести-кипелки при небольшой влажности шлака (3—4%) позволяет исключить сушку из технологического процесса. В этом случае вода, содержащаяся в шлаке, при совместном помоле с известью идет на ее гашение и шлак становится сухим.

Для тонкого помола цемента применяют шаровые мельницы. Этот цемент следует измельчать до остатка 3—5% на сите № 008, что способствует повышению его активности. При этом желательно удельную поверхность известково-шлакового вяжущего доводить до 3500—5000 см²/г и шлака, содержащегося в цементе, до 3500—4000 см²/г.

Большое значение для качества вяжущего имеют свойства гранулированного шлака. Использование шлака (по возможности одного и того же завода) одинаковых химического состава, объемной массы и цвета — обязательное условие производства высококачественного продукта.

Простота технологии определяет высокую технико-экономическую эффективность известково-шлакового цемента. На изготовление 1 т расходуется примерно 50—60 кг условного топлива и 70—80 кВт·ч электроэнергии. Для производства известково-шлакового и других бесклинкерных шлаковых цементов целесообразна организация помольных установок мощностью 100, 200—500 тыс. т в год.

Известково-шлаковый цемент твердеет под влиянием щелочного возбуждения шлака окисью кальция, содержащейся в извести. При этом в основном протекают те же процессы и образуются те же цементирующие соединения, что и при взаимодействии шлака с водой в шлакопортландцементе. Гипс, активизирующе действуя на глиноземистые составляющие шлака, ускоряет твердение известково-шлакового вяжущего.

П л о т н о с т ь известково-шлакового цемента составляет 2,5—2,9 г/см³ и зависит в основном от вида и содержания в нем извести.

Объемная масса в рыхлонасыпном состоянии колеблется в пределах 800—900, а в уплотненном состоянии — в пределах 1200—1400 кг/м^3.

Водопотребность известково-шлакового вяжущего несколько выше, чем шлакопортландцемента, и зависит главным образом от содержания в нем извести. Начало схватывания известково-шлакового вяжущего по ГОСТ 2544—76 должно наступать не ранее 25 мин, конец должен наступать не позднее 24 ч от начала затворения. Обычно начало схватывания наступает через 2—4, а конец — через 4—8 ч.

При использовании в качестве исходного материала 20—30% молотой негашеной извести и глиноземистых шлаков происходит иногда чрезмерно быстрое схватывание, препятствующее нормальному использованию известково-шлакового цемента Этот недостаток обычно уменьшается по мере постепенного гашения извести влагой воздуха при хранении.

Прочность. По указанному ГОСТу известково-шлаковое вяжущее подразделяется на марки 50, 100, 150 и 200. Их определяют по пределу прочности на изгиб балочек размером 40×40×160 мм и на сжатие их половинок через 28 сут. Образцы готовят из раствора состава 1:3 с нормальным песком. Показатели прочности при изгибе и при сжатии в сроки 7 и 28 сут даны в табл. 28.

Прочность и скорость твердения известково-шлакового вяжущего при увеличении тонкости его помола резко возрастают. При низких положительных температурах (менее 10° С) этот цемент твердеет медленно. Напротив, повышение температуры значительно ускоряет его твердение. При тепловой обработке (электропрогреве, пропаривании при 90—95° С, а особенно при автоклавизации) растворы и бетоны на этом цементе через 8—10 ч приобретают прочность, достигаемую при твердении в нормальных условиях в течение 1—2 и даже 3 мес.

Прочность известково-шлакового цемента заметно снижается при хранении его на складах в течение 2—3 недель и более. Это объясняется гашением и последующей карбонизацией молотой негашеной извести влагой и углекислотой воздуха.

Равномерность изменения объема известково-шлакового цемента зависит в основном от содержания в негашеной извести трудногасящихся зерен. При значительном их содержании возможно неравномерное изменение объема.

Невысокая экзотермия этого цемента благоприятствует его применению в строительстве массивных бетонных сооружений.

При гидратации известково-шлакового вяжущего при обычной температуре и водотепловой обработке при 90—95° С возникают соединения преимущественно в виде высокодисперсных гелевидных образований. Поэтому данный цемент отличается от других шлаковых цементов повышенными показателями усадки и набухания. При твердении на воздухе бетоны на этих цементах следует тщательно оберегать от преждевременного высыхания. Усадка и набухание бетонов на известково-шлаковом цементе, запаренных в автоклаве, значительно уменьшаются вследствие перекристаллизации цементирующих новообразований и образования структуры с более крупными кристаллами.

Прочность известково-шлакового цемента при твердении в воздушно-сухой среде обычно ниже, чем при твердении в воде или во влажной среде. Иногда прочность бетонов, находящихся в воздушно-сухой среде, через 8—12 мес несколько снижается, что объясняется влиянием усадочных деформаций при сильном высыхании, а возможно, и разложением некоторых цементирующих новообразований углекислотой воздуха. В связи с этим необходимы тщательный уход за бетоном и предохранение его от высыхания в течение 3—4 недель.

Низкая основность новообразований, возникающих при твердении этого вяжущего в условиях пониженного содержания $Ca(OH)_2$, предопределяет повышенную его стойкость против действия мягкой пресной, морской и сульфатных вод. Известно, что некоторые морские сооружения, возведенные 50—70 лет назад, находятся в хорошем состоянии.

Сохранность стальной арматуры в бетоне на известково-шлаковом цементе такая же, что и в бетоне на шлаковом портландцементе со значительным содержанием шлака (до 60—70%). Высказывавшиеся ранее предположения о вредном влиянии на арматуру содержащейся в шлаке сульфидной серы не подтвердились

Морозостойкость известково-шлакового вяжущего вследствие повышенной его водопотребности ниже, чем шлакового портландцемента: она достигает обычно 25—50 циклов замораживания и оттаивания. Поэтому в отличие от известково пуццолановых цементов известково-шлаковый цемент можно применять для изготовления изделий для наружных стеновых и других ограждающих конструк-

ций, а также тех частей гидротехнических сооружений, которые подвергаются нечастым периодическим воздействиям замораживания и оттаивания. Для повышения морозостойкости этого вяжущего в него вводят иногда портландцемент (15—20% массы смеси).

Известково-шлаковый цемент используют в строительных бетонах и растворах низких марок для подземных и подводных конструкций. Особенно целесообразно изготовлять из него разнообразные изделия для жилищно-гражданского и сельского строительства на заводах, где осуществляется тепловая обработка в камерах и автоклавах. В этом случае можно получать бетонные изделия на известково-шлаковом цементе с прочностью на сжатие до 20—30 МПа (пропариванием при 90—100° С). При автоклавной обработке прочность бетонов возрастает до 40—50 МПа. Последние исследования, проведенные в Московском инженерно-строительном институте, показали, что можно сократить изотермический прогрев бетонов при 95—100° С до 4—6 ч. Тогда с учетом нагревания и охлаждения весь цикл тепловлажностной обработки в камерах займет 8—12 ч, подобно тому как при пропаривании бетонов на портландцементе марок 300 и 400.

Не рекомендуется применять известково-шлаковый цемент в конструкциях, подвергающихся систематическому попеременному замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию. Известково-шлаковый цемент — одно из эффективных веществ по простоте технологии, затратам топлива, электроэнергии и труда, а также по показателям капиталовложений.

г. Шлаковые вяжущие вещества для бетонов автоклавного твердения

Шлаковыми вяжущими веществами, используемыми обычно для изготовления изделий, подвергаемых водотепловой обработке в автоклавах при температуре 175—200° С, называют продукты совместного тонкого измельчения нестандартных гранулированных или медленноохлажденных (отвальных) шлаков черной и цветной металлургии или шлаков электротермической возгонки фосфора и т. п. с активизаторами их твердения (портландцементным клинкером, известью и гипсом).

Для изготовления этих вяжущих можно применять топливные гранулированные шлаки, шлаки электротермической возгонки фосфора, а также золы, особенно содержащие до 20—40% окиси кальция. Обычно цемент или известь вводят в шлаки в количестве 10—20%, а гипс — 3—5% массы вяжущего. Иногда добавляют и 10—15% кварцевого песка.

Разработке составов этих вяжущих и технологии автоклавных изделий из них способствовали многочисленные исследования П. И. Боженова, П. П. Будникова, Ю. С. Бурова, Ю. М. Бутта, Б. Н. Виноградова, А. В. Волженского, Е. А. Галибиной, Г. В. Геммерлинга, К. В. Гладких, В. С. Горшкова, Н. Л. Дилакторского, И. А. Иванова, Э. Г. Оямаа, В. Н. Попко, Г. В. Пухальского и др.

Активность шлаковых вяжущих для бетонов автоклавного твердения зависит от многих факторов. Она, как правило, уменьшается с изменением минералогического состава исходных шлаков в той последовательности, какая дана Б. Н. Виноградовым (см. выше).

Наличие в шлаках значительного количества фаз, способных самостоятельно твердеть (алюмоферриты кальция, β-C_2S или основное шлаковое стекло), создает предпосылки к использованию этих вяжущих при обычных температурных условиях твердения или, что, несомненно, лучше, пропаривании при 90—100° С.

Если же шлаки состоят из менее активных компонентов (мервинит, γ-C_2S, монтичеллит, анортит, ранкинит, α-CS, фаялит и т. п.), неспособных взаимодействовать с водой и твердеть при температурах 20—100° С, то требуемого эффекта твердения часто достигают, применяя тепловлажностную обработку в автоклавах паром под давлением 0,8—1,5 МПа (температура 174—200° С). В этом случае вяжущие вещества из неактивных и малоактивных шлаков при испытании автоклавированных образцов из пластичных растворов состава 1:3 характеризуются часто прочностью на сжатие 20—30 МПа и более.

Нежелательными компонентами шлаков являются свободные CaO, MgO, а также MnS и FeS, отрицательно влияющие на свойства получаемых вяжущих веществ.

Получение шлаковых вяжущих веществ, твердеющих при водотепловой обработке, мало отличается от производства известково-шлакового или сульфатно-шлакового цемента. Необходимо лишь указать, что при дроблении мартеновских, ваграночных и некоторых других шлаков следует отделять металлические включения магнитными и другими сепараторами. Это предотвращает возможные поломки дробильного и помольного оборудования и способствует возврату значительного количества металла.

Так как отвальные шлаки, особенно мартеновские и ваграночные, размалывать труднее, чем гранулированные, то дробить их следует до частиц размером 3—5 мм.

При совместном помоле шлаков с добавкой негашеной извести в количестве 15—20% можно их не сушить при влажности не более 3—4 %.

Шлаковые вяжущие вещества размалывают до остатка на сите № 008 не более 10—15%, желательно измельчать их до остатка 3—5%.

Твердение шлаковых вяжущих в условиях водотепловой обработки обусловлено в основном гидратацией составляющих шлака. Введение в вяжущее небольшого количества добавок, а также главным образом повышенная температура тепловой обработки ускоряют взаимодействие компонентов шлака с водой.

В вяжущих из кислых топливных гранулированных шлаков с добавками извести при обработке паром в автоклавах образуются низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH (B). При твердении этих вяжущих в условиях тепловой обработки при 90—100° C цементирующие новообразования возникают первоначально в высокодисперсном гелевидном состоянии. При автоклавной обработке новообразования приобретают тонкокристаллическое строение.

П л о т н о с т ь известково-шлаковых вяжущих колеблется в пределах 2,8—3,5 г/см³ и зависит главным образом от вида шлака и соотношения между шлаком, известью и гипсом.

О б ъ е м н а я м а с с а в рыхлонасыпном состоянии колеблется в пределах 1000—1300, в уплотненном — 1500—1800 кг/м³.

В о д о п о т р е б н о с т ь шлаковых вяжущих почти такая же, как и портландцемента и шлакопортландцемента. Она возрастает с увеличением тонкости помола.

С р о к и с х в а т ы в а н и я этих цементов зависят от содержания молотой негашеной извести, вводимой в шлак при помоле в качестве активизатора. С увеличением ее количества сроки схватывания цемента сокращаются. Добавка гипса, как правило, замедляет сроки схватывания этих вяжущих. Вводя 3—5% гипса и применяя гидратную известь, можно регулировать сроки их схватывания в соответствии с требованиями, регламентированными в ГОСТах на портландцемент и шлакопортландцемент.

Р а в н о м е р н о с т ь и з м е н е н и я о б ъ е м а шлаковых вяжущих обычно отвечает требованиям норм на

шлаковые цементы. Лишь в отдельных случаях, главным образом при применении мартеновских шлаков, возможны неравномерные деформации вследствие гидратации присутствующих иногда в них свободных окисей кальция и магния. Неравномерность изменения объема при обработке в автоклавах устраняют, вводя в вяжущее тонкомолотый кварцевый песок или активные кремнеземистые добавки.

П р о ч н о с т ь рассматриваемых шлаковых вяжущих веществ в затвердевшем состоянии колеблется в широких пределах — 10—40 МПа и более (при определении ее на образцах из пластичного раствора) и зависит главным образом от вида применяемого шлака и условий тепловлажностной обработки. Наибольшую прочность приобретают эти вяжущие при автоклавной обработке паром под давлением 0,8—1,5 МПа (изб.) и выше. Поэтому их следует применять в первую очередь для изготовления автоклавных ячеистых и плотных бетонов.

Твердение этих вяжущих при повышенных температурах, способствующих кристаллизации цементирующих новообразований (особенно при автоклавизации), предопределяет пониженную их усадку при длительном пребывании на воздухе и набухание во влажной среде.

Плотные бетоны автоклавного твердения на шлаковых вяжущих дают меньшую усадку и набухают не так сильно, как бетоны на портландцементе, твердеющие в нормальных условиях.

Тепловыделение при твердении этих вяжущих небольшое и зависит в основном от содержания в них негашеной извести. Так как твердеют эти вяжущие лишь в условиях водотепловой обработки, то тепловыделение не влияет сколько-нибудь существенно на развитие температурных деформаций в бетоне. Они определяются прежде всего интенсивностью нагревания и охлаждения изделий в процессе тепловой обработки.

Шлаковые вяжущие стойки по отношению к воздействию мягких и сульфатных вод. Объясняется это отсутствием в затвердевшем цементном камне гидрата окиси кальция в свободном состоянии, а также тем, что глинозем связывается преимущественно в соединения пониженной основности или в гидрогранаты. Стойкость их против указанных воздействий зависит и от вида используемого шлака.

Выщелачивание водой цементирующих новообразований в автоклавных бетонах значительно замедляется при введении в вяжущее тонкомолотого кварцевого песка (10—15%).

Бетоны на этих вяжущих достаточно морозостойки. Как правило, они выдерживают не менее 35—50 циклов замораживания и оттаивания.

При прочих равных условиях наиболее морозостойки автоклавные бетоны на вяжущих из доменных и мартеновских шлаков. Бетоны на вяжущих из шлаков цветной металлургии, обработанные паром при 80—100° C, выдерживают обычно лишь 10—15 циклов. Автоклавная обработка этих бетонов повышает морозостойкость до 35—40 циклов.

Степень сохранности стальной арматуры в бетонах на этих вяжущих ниже, чем в бетонах нормального твердения на портландцементе. В частности, коррозия стальной арматуры значительно усиливается при эксплуатации железобетонных конструкций в воздушной среде с относительной влажностью более 75%, а также при попеременном увлажнении и высыхании бетона. Поэтому для сохранности арматуры в бетонах на шлаковых вяжущих, работающих в указанных условиях, ее необходимо покрывать противокоррозионными обмазками.

Шлаковые вяжущие вещества можно успешно использовать вместо портландцемента, шлакопортландцемента и извести для производства в заводских условиях сборных бетонных и железобетонных изделий — стеновых блоков и панелей, панелей перекрытий и покрытий, лестничных маршей, площадок и т. п. Применение шлаковых вяжущих способствует обычно снижению стоимости изделий и экономии более дорогих обжиговых вяжущих веществ.

д. Шлакощелочные вяжущие

Щелочная активизация гранулированных доменных шлаков может достигаться не только введением в них извести, но и добавкой щелочей ($NaOH$ и KOH), а также щелочных солей слабых кислот (сода, поташ, жидкое стекло).

Исследования М. А. Матвеева, Г. Т. Пужанова, В. В. Константинова, а в последнее десятилетие особенно В. Д. Глуховского, И. А. Пашкова и др. показали возможность получения шлакощелочных бетонов высокой прочности на основе основных и кислых доменных шлаков. При этом выяснилось, что чем выше их основность, тем лучше прочностные и другие характеристики бетонов. Использование в качестве активизаторов едких щелочей экономически нецелесообразно, что предопределило применение на практике соды, содовых и содо-поташных отходов некоторых отраслей промышленности, а также жидкого стекла.

Основной компонент этих вяжущих — гранулированный доменный шлак — используют в виде тонкоизмельченного порошка, подобного цементу. Щелочи вводят в виде водных растворов в бетонные смеси непосредственно при их изготовлении. Растворимое стекло целесообразно применять с модулем n, равным отношению числа молекул кремнезема к молекулам R_2O. Растворимое стекло в сочетании с основными шлаками дает наилучшие результаты при химическом составе, характеризуемом молекулярным отношением $n = SiO_2/R_2O$ в пределах 1,7—2,2. При кислых шлаках целесообразно применять растворимое стекло с меньшим модулем — n = 1,2—1,5. В бетонные смеси растворимое стекло обычно вводят в виде раствора плотностью 1,2—1,25 кг/л. Сода и содо-поташные материалы применяют в виде водных 15%-ных растворов плотностью 1,14—1,16 кг/л.

Твердение шлакоцементных комбинаций обусловлено гидратацией шлакового стекла под влиянием гидроксильных ионов с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH (B), а также гидрогранатов и гидроалюмосиликатов натрия (при использовании соды и натриевого жидкого стекла).

Растворы пластичной консистенции состава 1:3 при нормальных условиях твердения достигают прочности при сжатии 20—25 МПа. При пропаривании в течение 8—12 ч при температуре 90—95° C прочность растворов и бетонов возрастает до 35—60 МПа в зависимости от свойств шлаков, расхода шлакощелочного вяжущего и щелочного компонента. В частности, при применении растворимого стекла «стеклошлаковое» отношение по ряду работ достигает 0,3—0,35. Значительный расход растворимого стекла делает особо актуальной задачу всемерного использования для изготовления шлакощелочных бетонов отходов различных производств.

Рассматриваемые вяжущие и бетоны (в особенности мелкозернистые на песках с повышенным содержанием глинистых частиц) нашли применение в производстве строительных изделий различного назначения.

е. Известково-белитовое (нефелиновое) вяжущее

По технологии и свойствам это известесодержащее вяжущее близко к вяжущим для бетонов автоклавного твердения. Этот материал, изученный П. И. Боженовым с сотрудниками, получают помолом извести с высушенным

нефелиновым шламом — побочным продуктом при производстве глинозема из нефелина.

По химическому составу нефелиновый шлам представляет собой вещество, занимающее промежуточное положение между портландцементным клинкером и доменным шлаком и отличающееся повышенным содержанием щелочей (до 2,5%). Главная составляющая нефелинового шлама β-двухкальциевый силикат. В небольших количествах в нем содержатся ферриты кальция, алюминаты и др. Свойства нефелинового вяжущего обусловлены высоким содержанием $2CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Оно относится к группе искусственных активных минеральных добавок, и по ОСТ 21-9-74 предельное содержание в нем щелочных окислов R_2O не должно превышать 2,5% по массе, а водорастворимых R_2O — не более 0,5%.

Известково-нефелиновое вяжущее готовят обычно путем тщательного смешения 80—85% шлама, предварительно высушенного до влажности 1—2%, с 20—25% извести и 3—5% гипса (для регулирования сроков схватывания). Сушить нефелиновый шлам, имеющий, как правило, влажность 20—35%, целесообразно при 400—500° С. Сушка при более высоких температурах отражается на активности нефелинового цемента обычно отрицательно. Особенно целесообразно применять это вяжущее в производстве бетонных изделий, подвергаемых обработке паром в автоклавах. Низкая стоимость нефелинового вяжущего позволяет значительно уменьшить затраты на производство бетонных изделий.

Глава XVII

ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ЦЕМЕНТ И ЕГО РАЗНОВИДНОСТИ

Глиноземистым цементом называется быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, состоящее преимущественно из низкоосновных алюминатов кальция и получаемое тонким измельчением обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси извести (известняка) и бокситов. По ГОСТ 969—66 в глиноземистый цемент можно вводить до 1% добавок, не ухудшающих его качество.

Глиноземистый цемент приобретает возрастающее применение в строительстве как в чистом виде, так и в качестве компонента расширяющихся, быстротвердеющих, огнеупорных и других специальных вяжущих веществ.

По предложению П. П. Будникова, можно получать ангидрито-глиноземистый цемент с 25—30% ангидрита. Иногда в глиноземистый цемент вводят до 20—30% кислого доменного гранулированного шлака. Это способствует улучшению некоторых технических свойств глиноземистого цемента (снижению экзотермии, уменьшению усадки и др.), а также снижает его стоимость. Разновидностью глиноземистого цемента является также глиноземисто-белитовый цемент.

Химический состав глиноземистых цементов подвержен значительным колебаниям. Так, содержание основных окислов колеблется в следующих пределах (%): Al_2O_3 30—50; CaO 35—45; SiO_2 5—10; Fe_2O_3 5—15.

Минералогический состав глиноземистых цементов представлен преимущественно низкоосновными алюминатами кальция ($CaO \cdot Al_2O_3$ и $CaO \cdot 2Al_2O_3$), которые и обусловливают его свойства как быстротвердеющего высокопрочного вяжущего вещества. При этом главная роль принадлежит однокальциевому алюминату (CA); количество $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ и CA_2 в обычных цементах невелико, первый из них присутствует в высокоизвестковых цементах, а второй — в малоизвестковых, используемых в производстве огнеупорных бетонов и изделий.

Однокальциевый алюминат в смеси с водой гидратируется и, твердея, дает камень высокой прочности. Двенадцатикальциевый семиалюминат, который иногда представляют формулой $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, в смеси с водой быстро схватывается и твердеет. Прочность его достигает вначале значительной величины, а с течением времени снижается. Однокальциевый двухалюминат, содержащийся в обычных цементах, примерно, в пределах 20—30%, при твердении характеризуется высокой прочностью, но относительно медленно нарастающей.

Обычно в глиноземистых цементах содержится небольшое количество β-C_2S, характеризующегося, как известно, медленным твердением, а также геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, практически не взаимодействующий с водой при обычных температурах. Эти компоненты ухудшают вяжущие свойства глиноземистого цемента, в особенности геленит, который, связывая глинозем в инертное вещество, уменьшает содержание активных алюминатов кальция в вяжущем. Поэтому содержание SiO_2 в сырье должно ограничиваться минимальными пределами (до 4—5%).

Окислы железа в глиноземистых цементах представлены обычно в виде твердых растворов — от C_6A_2F до C_2F. Нежелательно присутствие $CaO \cdot F_2O_3$ и свободных окислов железа, не обладающих вяжущими свойствами.

Наконец, в глиноземистом цементе присутствует небольшое количество окиси магния, обычно в виде магнезиальной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$, а иногда периклаза MgO или окерманита $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$. При образовании шпинели качество цемента ухудшается, так как окись алюминия связывается в неактивное соединение. Нежелательно также присутствие щелочных и сернистых соединений, ухудшающих свойства цемента.

1. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Как уже отмечалось, для производства глиноземистого цемента используют чистые известняки и бокситы. Химический состав бокситов характеризуется следующим предельным содержанием главнейших окислов, считая на безводное вещество (%): Al_2O_3 40—75; Fe_2O_3 5—30; SiO_2 2—15; TiO_2 3,5.

Основной показатель качества бокситов при изготовлении из них глиноземистого цемента — отношение % Al_2O_3 к % SiO_2 (коэффициент качества). Чем больше этот коэффициент, тем выше качество бокситов. Отношение Al_2O_3 к SiO_2 у бокситов удовлетворительного качества не ниже 5—6. Содержание в них более 5—8% кремнезема нежелательно. В известняках, предназначенных для производства глиноземистого цемента, содержание кремнезема и окиси магния не должно превышать соответственно 1,5 и 2%.

Наряду с бокситами для производства глиноземистого цемента применяют иногда алюминиевые шлаки и материалы, получаемые обжигом высокоглиноземистых глин. Но из этих материалов получается глиноземистый цемент пониженного качества

Для обжига сырьевых материалов применяют тепловые установки различных конструкций. Выбор их определяется качеством сырьевых материалов, в частности содержанием вредных окислов кремния, магния и отчасти железа.

Обжиг можно вести до спекания или до плавления. При обжиге до спекания применяют обычно вращающиеся, шахтные и другие печи, а также спекательные решетки. При этом используют газообразное и жидкое топливо, а также малозольные угли. Обжиг до плавления ведут в вагранках, электрических и доменных печах, одновременно получая

в доменной печи чугун и глиноземистый цемент. Выпускают его из печи в виде расплава строго определенного химического состава.

При производстве цемента обжигом исходной смеси компонентов до спекания в тех или иных печах или обжигом до плавления в вагранках требуются высококачественные бокситы с небольшим содержанием кремнезема (до 8%) и окиси железа (до 10%). Месторождений таких бокситов немного, и используют их для производства алюминия. Плавка в электрических и доменных печах позволяет использовать бокситы с повышенным содержанием примесей. Это обусловило преимущественное применение таких способов производства глиноземистого цемента.

Возможность использования низкосортных бокситов с пониженным коэффициентом качества (около 4) определяется следующим. При плавке в электрической печи окислы кремния и железа восстанавливаются до элементарного состояния и образуют сплав — ферросилиций. При плотности, более чем в 2 раза превышающей плотность глиноземистого цемента, расплавленный ферросилиций собирается на дне электрической печи. Раздельно сливая верхний и нижний слои расплавов, получают два продукта — глиноземистый цемент и ферросилиций, используемый в металлургической промышленности.

Сырьевым материалом при обжиге в электрических печах служит известняк или известь, полученная предварительным обжигом известняка; бокситы также часто предварительно прокаливают до полного удаления воды. Применение извести и прокаленного боксита улучшает процесс обжига в электрической печи, но несколько увеличивает расход топлива. Одновременно с известью и бокситом в электрические печи загружают железную стружку, скрап и кокс. Кокс способствует восстановлению окислов железа и кремния до элементарного состояния. Стружка же и скрап, увеличивая содержание металлического железа в смеси, повышают выход ферросилиция.

В электрических печах в условиях восстановительной среды в глиноземистый цемент и ферросилиций перерабатывают бокситы с содержанием в них до 15—17% кремнезема. Плавка идет при температурах 1800—2000° С, а периодический выпуск расплавов из печи в изложницы — при 1550—1600° С. Охлажденный материал из изложниц направляют на дробление и помол. Электроплавка обеспечивает получение глиноземистого цемента высокого качества, но при значительном расходе электроэнергии.

При производстве глиноземистого цемента плавлением в доменную печь загружают железистый боксит, известняк, железный скрап и кокс. При доменном процессе в результате восстановления окислов железа под действием углерода и окиси углерода образуется чугун, скапливающийся в нижней части горна. Одновременно в горне над расплавом чугуна появляется расплав глиноземистого шлака. Оба расплава периодически выпускают из домны, при этом шлаковый расплав имеет температуру в пределах 1600—1700° С. Его направляют в изложницы или разливают на площадке, где материал охлаждается.

При производстве глиноземистого цемента плавкой в доменных печах используются бокситы с показателем коэффициента качества не менее 7. Это вызывается незначительным восстановлением в этих печах кремнезема и образованием ферросилиция. Вместе с тем получение в доменных печах чугуна и глиноземистого цемента обусловливает пониженную его стоимость.

На качество цемента, получаемого плавлением в тех или иных печах, сильно влияет режим охлаждения расплавов. При быстром охлаждении структура материала становится стекловатой, причем при помоле получается цемент пониженного качества. Медленное охлаждение расплава приводит к хорошей кристаллизации алюминатов кальция, которые в таком виде обладают повышенными вяжущими свойствами. В результате правильно выбранного режима охлаждения материала получают высококачественный глиноземистый цемент.

Охлажденный материал подвергают обычно двухстадийному дроблению с тем, чтобы уменьшить расход энергии на последующий помол в шаровых мельницах, который даже при мелком предварительном дроблении оказывается значительным вследствие большой твердости клинкера. Для первой стадии дробления применяют щековые дробилки, для второй — конусные. Получаемый продукт необходимо подвергать магнитной сепарации для отделения от клинкера ферросилиция.

Помол ведут в трубных шаровых мельницах до остатка на сите № 008 не более 10% (ГОСТ 969—66). При изготовлении ангидритоглиноземистого и шлакоглиноземистого цементов осуществляется совместный помол всех материалов. Ангидрит и шлак предварительно дробят и высушивают до влажности не более 1—2%.

Глиноземисто-белитовый цемент получают обжигом тонкоизмельченных смесей, содержащих некондиционные бокситы с коэффициентом качества (отношение $Al_2O_3:SiO_2$) меньше трех, известняк, гипс (около 10%) и минерализатор (CaF_2). В процессе обжига при температурах 1250—1300° С получается клинкер, содержащий CA, β-C_2S, $C_{12}A_7$ и 3 $(CaO\cdot Al_2O_3)\cdot CaSO_4$. Значение добавки гипса заключается в том, что в процессе обжига вместо гидравлически инертного геленита C_2AS образуется активный сульфоалюминат кальция 3 $(CaO\cdot Al_2O_3)\cdot CaSO_4$. Одновременно получается повышенное количество белита — β-C_2S.

Исследования этих систем, проведенные вначале П. П. Будниковым и Т. А. Рагозиной, в последующем были продолжены Л. А. Захаровым. Он изучил возможность получать глиноземисто-белитовый цемент из многих видов сырья, содержащих не менее 25% глинозема и не более 45—50% кремнезема (латериты, каолины, анортиты, алунитовые породы, золы от сжигания горючих сланцев и др.).

Глиноземистый цемент отправляют потребителю в бумажных мешках или навалом в специально оборудованном транспорте.

2. ТВЕРДЕНИЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Твердение глиноземистого цемента является результатом взаимодействия составляющих его минералов, в первую очередь основного компонента—однокальциевого алюмината CA, с водой с образованием гидратных соединений. Однокальциевый алюминат при ограниченном количестве воды в смеси и при температуре не выше 20—22°С реагирует по схеме

$$CaO\cdot Al_2O_3 + 10H_2O = CaO\cdot Al_2O_3\cdot 10H_2O.$$

При температуре 22—30° С в присутствии воды он постепенно переходит в двухкальциевый гидроалюминат $2CaO\cdot Al_2O_3\cdot 8H_2O$, выделяющийся в виде пластинчатых кристаллов гексагональной системы. Одновременно образуется гидроокись алюминия в виде гелевидной массы. При температурах же выше 30°С CAH_{10} и C_2AH_8 переходят в трехкальциевый гидроалюминат $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O$ с выделением гидрата глинозема (гиббсита) и воды. Преобразование CAH_{10} и C_2AH_8 в C_3AH_6 в большой мере зависит не только от температуры, но и от показателя pH среды: чем они выше, тем интенсивнее протекают реакции перехода гексагональных низкоосно́вных гидроалюминатов кальция в стабильный кубический C_3AH_6. И если превращение CAH_{10} или C_2AH_8 в C_3AH_6 при обычной температуре (15—

20° С) может продолжаться десятилетия, то при 50—60° С оно завершается в течение суток и даже нескольких часов. Алюминат кальция $C_{12}A_7$, обычно присутствующий в глиноземистых цементах в небольшом количестве, при реакции с водой в зависимости от температуры образует те же гидраты, что и $CaO \cdot Al_2O_3$ (CAH_{10}, C_2AH_8 и C_3AH_6 вместе с гиббситом).

Алюминат кальция CA_2, а также алюмоферриты и ферриты кальция, β-C_2S, входящие в состав этого цемента, взаимодействуя с водой, дают соответствующие гидраты.

Образование гидроалюминатов кальция и твердение глиноземистого цемента протекает настолько интенсивно, что обычно уже через 24 ч от момента смешения вяжущего с водой достигается приблизительно 75—90% конечной прочности, рост которой к 3 сут практически завершается. Следует подчеркнуть и такое своеобразие в твердении рассматриваемого цемента, как резко отрицательное влияние на прочность температур выше 25—30° С. В этих условиях наблюдается переход гексагонального $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ в кубический $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, что сопровождается появлением напряжений в твердеющей системе и значительным уменьшением прочности цементного камня. Это обстоятельство следует учитывать при применении глиноземистого цемента еще и по той причине, что твердение его сопровождается интенсивным выделением тепла, достигающим через сутки 70—80% полной экзотермии. При этом создаются предпосылки к нагреванию бетонов на глиноземистом цементе до температур 25—30° С и выше с отрицательными последствиями для его прочности. Поэтому запрещается тепловлажностная обработка бетонов на глиноземистом цементе (пропаривание и т. п.).

Для лучшего понимания причин снижения прочности бетона на глиноземистом цементе при температурах выше 30° С следует учесть, что при начальной гидратации 1 ч $CaO \cdot Al_2O_3$ по массе связывает 1,14 ч воды с образованием $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$. При этом абсолютный объем твердой фазы в смеси СА с водой увеличивается в 3,7 раза, что способствует образованию малопористого прочного камня.

Переход же CAH_{10} в затвердевшей системе в $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ по схеме

$$3\,(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O) = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 2\,(Al_2O_3 \cdot 3H_2O) + 18H_2O$$

сопровождается обратным выделением из твердой фазы воды в жидком виде. Это уменьшает ее объем на 52,6% и резко увеличивает пористость камня со всеми отрицательными последствиями для прочности, воздухо- и водопроницаемости, а также для стойкости во времени.

Помимо всевозрастающей пористости цементного камня, несомненно, отрицательное воздействие на его свойства оказывает и неоднократная смена состава цементирующих веществ и микроструктуры новообразований. Например, гексагональный CAH_{10} перестраивается в кубический C_3AH_6 и моноклинный гиббсит AH_3. При этом на долю первого в общем объеме твердой фазы в затвердевшей системе приходится 21,4%, а на долю второго — 18,5%. Какое влияние оказывает каждое из этих веществ на прочность и другие свойства затвердевшего цемента, остается неизвестным. Устойчивым из них во времени является гиббсит AH_3, в то время как $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ с течением времени в присутствии влаги подвергается воздействию двуокиси углерода CO_2, содержащейся в воздухе (0,03%). Карбонизации подвергаются все гидроалюминаты кальция, содержащиеся в затвердевшем глиноземистом цементе. Карбонизация C_3AH_6 идет с образованием вначале гидрокарбоалюмината $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11{-}13H_2O$. Общая же схема реакции следующая:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + CO_2 = 3CaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 3H_2O.$$

Здесь образуется кальцит и гидрат глинозема, по-видимому, в аморфном состоянии. Процесс карбонизации идет тем интенсивнее, чем пористее цементный камень и бетон. Кроме того, в большой степени ускоряют этот процесс щелочные соединения. Карбонизация гидроалюминатов кальция отражается и на их защитных свойствах в отношении стальной арматуры. В затвердевшем глиноземистом цементе рН водной фазы достигает показателя 11,5—11,7, что исключает возможность ржавления стали. Но с течением времени при пористом бетоне и развитии процесса карбонизации рН среды начинает уменьшаться. Этот показатель при полной карбонизации достигает значения 9, когда коррозия стали становится неизбежной. Коррозии стали способствует также наличие в цементе сернистых соединений, что надо иметь в виду при оценке его свойств. Для предотвращения коррозии рекомендуется готовить бетоны высокой плотности с повышенным расходом цемента (350—450 кг/м^3), защищать арматуру надлежащим слоем бетона

и обеспечивать работу конструкций при температурах не выше 15—25° С.

Введение в глиноземистый цемент 25—30% ангидрита значительно ослабляет действие повышенных температур при его твердении. Образующийся в этом случае трехкальциевый гидроалюминат взаимодействует с ангидритом, давая гидросульфоалюминат, способствующий росту прочности системы.

Ангидритно-глиноземистый цемент характеризуется нормальным ростом прочности при твердении даже при 40—60° С. Такие же результаты получаются и при введении двуводного или полуводного гипса. По данным А. В. Волженского и М. В. Пулина, смеси глиноземистого цемента с полуводным гипсом в соотношении от 15—40 до 85—60% (цемент : гипс) характеризуются особо быстрым твердением и высокой прочностью. Так, бетоны, изготовленные на гипсоглиноземистой смеси (80 + 20% цемента) при расходе вяжущего около 500 кг/м³, через 4 ч твердения приобретают прочность до 15—20, через 1 сут — 20—25 и через 3 сут — 30 МПа при хранении во влажной среде. Коэффициент размягчения таких бетонов равен 0,7—0,75 при исходной жесткости бетонной смеси 30—40 с.

При добавлении в глиноземистый цемент извести или портландцемента в количестве 8—10% и более сроки его схватывания сокращаются, а прочность резко падает. Это является следствием образования при твердении цемента $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ из низкоосно́вных гидроалюминатов кальция и гидрата окиси кальция, в частности выделяющегося при гидролизе C_3S, содержащегося в портландцементе. Как известно, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ характеризуется пониженными вяжущими свойствами по сравнению с $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$. Таким образом, смешение глиноземистого цемента с этими вяжущими недопустимо.

Ангидритоглиноземистый, а также шлакоглиноземистый цементы твердеют подобно глиноземистому, но несколько медленнее. Твердение глиноземисто-белитового цемента на ранней стадии (до 5—7 сут) обусловлено гидратацией CA, $C_{12}A_7$ и $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$. Твердение в последующем идет вследствие взаимодействия с водой белита и стекловидной фазы, обычно присутствующей в клинкере в количестве 10—15%. По данным Л. А. Захарова, образующиеся при твердении низкоосно́вные гексагональные гидроалюминаты кальция не подвержены переходу в кубический C_3AH_6 вследствие пониженного тепловыделения и малого количества гидроокиси кальция в водной

среде. Это обстоятельство является причиной того, что при твердении глиноземисто-белитового цемента не наблюдаются сбросы прочности во времени. Этот цемент характеризуется марками 300 и 400 при испытании по ГОСТ 310—76. Важно отметить, что через 1 сут твердения прочность его достигает 65—70% 28-суточной прочности, а через 3 сут — 90%.

3. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Плотность глиноземистого цемента равна 3,1—3,3 г/см³, а объемная масса в рыхлонасыпном состоянии — 1000—1300, в уплотненном — 1600—1800 кг/м³.

Водопотребность этого цемента при получении теста нормальной густоты составляет 24—28%. По ГОСТ 969—66 он должен характеризоваться равномерным изменением объема при испытании образцов из него кипячением и обработкой в парах воды.

Начало схватывания теста должно наступать не ранее 30 мин, а конец должен наступать не позднее 12 ч. Обычно же начало и конец схватывания наступают соответственно через 1—1,5 и 4—6 ч. При необходимости замедлить схватывание применяют хлористые натрий и кальций, буру и др. Ускоряют схватывание введением небольших добавок извести, портландцемента и др.

Глиноземистый цемент по ГОСТ 969—66 разделяют на марки 400, 500 и 600, определяемые по прочности на сжатие половинок призм размером 4×4×16 см, изготовленных из малопластичного раствора 1:3 по ГОСТ 310—76 и испытанных через 3 сут твердения. Через 1 сут твердения цемент достигает 80—90% трехсуточной прочности.

Наиболее благоприятны водные условия твердения глиноземистого цемента. Как воздушное, так и комбинированное воздушно-влажное хранение сопровождается значительным падением прочности бетонов на этом цементе в дальние сроки твердения (на 50—60% через 10—20 лет). Прочность снижается иногда и в первый месяц твердения. По ГОСТу не допускается снижения прочности на растяжение образцов 28-суточного возраста по сравнению с прочностью образцов трехсуточного возраста более чем на 10%. При пониженных температурах (5—10° С) глиноземистый цемент твердеет достаточно интенсивно вследствие значительного выделения тепла, на что указывалось ранее.

Бетоны на глиноземистом цементе характеризуются высокой водостойкостью, морозостойкостью и жаростойкостью. Водостойкость этого цемента объясняется, в частности, отсутствием в продуктах его гидратации гидрата окиси кальция, характеризующегося, как известно, значительной растворимостью в воде (1,2 г/л CaO при обычной температуре).

Бетоны на глиноземистом цементе более морозостойки, чем на обыкновенном портландцементе, что обусловливается в большой мере повышенной плотностью цементного камня. Известно, что при прочих равных условиях пористость затвердевшего глиноземистого цемента примерно в 1,5 раза меньше пористости портландцементного камня. Этим же объясняется и более низкая водопроницаемость затвердевшего глиноземистого цемента по сравнению с портландцементом. Пониженная пористость цементного камня объясняется высокой степенью гидратации, повышенным вовлечением воды в гидратные соединения, а также образованием значительного количества гелевидных масс гидрата окиси алюминия.

Глиноземистый цемент более, чем портландцемент, стоек в растворах сульфата кальция и магния (но не сульфатов калия, натрия и аммония), а также в слабых растворах и парах неорганических кислот. Стоек он и в водных растворах хлоридов щелочных металлов, кальция и магния, в морской воде, в углекислых и болотных водах, в растворах молочной и других подобных кислот, в животных и растительных маслах.

Глиноземистый цемент и бетоны на его основе разрушаются в растворах щелочей и солей аммония. Сульфатостойкость глиноземистого цемента при переходе C_2AH_8 в C_3AH_6 резко снижается.

Бетоны на глиноземистом цементе хорошо сопротивляются действию повышенных и высоких температур до 1200—1400° С и более. В этом случае не возникают разрушающие деформации (как у бетонов на портландцементе) при увлажнении их после воздействия высоких температур. Это объясняется тем, что в глиноземистом цементе нет гидрата окиси кальция, который, присутствуя в затвердевшем портландцементе, при нагревании до 500° С и выше переходит в окись кальция. Последняя при увлажнении вновь гидратируется, увеличиваясь в объеме и разрушая цементный камень.

Жаростойкость глиноземистого цемента зависит и от его минералогического состава: она тем выше, чем больше в нем глинозема и чем меньше кремнезема, магнезии и других примесей. Высокоогнеупорный глиноземистый цемент характеризуется примерно следующим составом (%): Al_2O_3 70—74; CaO 26—30; SiO_2 и Fe_2O_3 0,5—1. По данным К. Д. Некрасова, бетоны на глиноземистом цементе с шамотом в виде мелкого и крупного заполнителя можно применять при 1200—1300° С, а бетоны с высокоогнеупорными хромитами — при 1400—1600° С.

Глиноземистый цемент значительно дороже (в 4—5 раз) портландцемента. Поэтому применять его следует лишь в тех случаях, когда его ценные качества используются наиболее полно. В соответствии с этим целесообразно применять такой цемент при возведении бетонных и железобетонных конструкций, если необходимо получить высокую прочность бетона в очень короткие сроки, особенно при пониженных температурах окружающей среды. Целесообразно применять глиноземистый цемент в конструкциях, подвергающихся систематическому замерзанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию, особенно при службе конструкций в морской воде, в водных растворах некоторых сульфатов и т. п. Широко применяется данный цемент при изготовлении жароупорных бетонов и различных видов расширяющихся цементов, а также при выполнении аварийных и ремонтных работ.

Нельзя использовать глиноземистый цемент в тех случаях, когда температура бетона во время его твердения может подняться выше 25—30° С. Недопустимо применение глиноземистого цемента в бетонных конструкциях, подвергающихся действию вод, содержащих щелочи.

Глава XVIII

СМЕШАННЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В последнее время все большее значение начинают приобретать вяжущие, получаемые смешением различных чистых вяжущих друг с другом и с некоторыми добавками. Это позволяет получать композиции, характеризующиеся специальными свойствами или свойствами, присущими каждому компоненту. В частности, смешением определенных вяжущих можно получать так называемые расширяющиеся и напрягающие цементы.

Смешивая портландцемент или глиноземистый цемент с высокопрочным или строительным гипсом и высокоосно́вным гидроалюминатом в точно установленных соотношениях по массе, получают водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ), предложенный В. В. Михайловым. И. В. Кравченко разработала расширяющийся портландцемент (РПЦ), получаемый измельчением смеси портландцементного клинкера, высокоглиноземистого шлака, двуводного гипса и гидравлической добавки. А. В. Волженский предложил гипсоцементнопуццолановые (ГЦП) и гипсошлакоцементнопуццолановые вяжущие (ГШЦП), представляющие собой смеси строительного или высокопрочного гипса с портландцементом или шлакопортландцементом и пуццолановой добавкой. Для них показательны быстрый рост прочности, обусловленный наличием полуводного гипса, и способность твердеть во влажных условиях подобно гидравлическим цементам.

Ниже рассматриваются составы, способы изготовления и свойства некоторых расширяющихся цементов, а также гипсоцементнопуццолановых вяжущих.

1. РАСШИРЯЮЩИЕСЯ И НАПРЯГАЮЩИЕ ЦЕМЕНТЫ

Как отмечалось ранее, бетоны и растворы на портландцементе и его разновидностях при твердении в воздушной среде дают значительную усадку, повышающую, в частности, их водопроницаемость, склонность к трещинообразованию и т. п. В связи с этим уже давно предпринимались попытки создать безусадочные и даже расширяющиеся вяжущие вещества и бетоны.

В настоящее время существует много видов расширяющихся цементов, в разработку состава которых и изучение свойств большой вклад внесли советские ученые (В. В. Михайлов, П. П. Будников, И. В. Кравченко, С. Л. Литвер и др.). Расширяющиеся цементы получают на основе глиноземистого цемента или портландцемента. Цементы на основе глиноземистого цемента быстро схватываются и твердеют, цементы же на основе портландцемента твердеют медленнее.

По Ляфюма́, деформации расширения и усадки обыкновенных, безусадочных и расширяющихся цементов в различных условиях твердения характеризуются схемой, приведенной на рис. 52.

Лосье следующим образом классифицирует расширяющиеся цементы по показателям свободного расширения образцов из теста при хранении их в воде:

Цементы	Расширение, мм/м
Безусадочные, в которых расширение полностью компенсирует усадку при высыхании	2—5
Слегкарасширяющиеся	5—6
Среднерасширяющиеся	8—10
Сильнорасширяющиеся	12—15

По данным этого же исследователя, расширение бетонов на этих цементах зависит от показателя их расширения (на образцах из теста) и содержания вяжущего в бетоне.

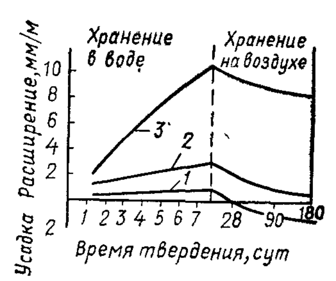


Рис. 52. Схема линейных деформаций различных цементов при твердении их сначала в воде, а затем на воздухе

1 — обыкновенный цемент; *2* — безусадочный цемент; *3* — расширяющийся цемент

Приблизительно можно считать, что свободное расширение бетона при содержании в нем цемента 250—300 кг/м³ составляет 0,1 показателя для образцов из теста; при содержании цемента 400 кг/м³ оно равно 0,2; при содержании цемента 600 кг/м³ составляет 0,45.

Для получения эффекта увеличения исходного объема бетона на требуемую величину в начальный период твердения (1—10 сут) в указанные цементы вводят в необходимом количестве так называемые расширяющиеся добавки. Показатель объемного расширения твердеющей смеси зависит от многих факторов и в первую очередь от вида исходного цемента, его химического и минералогического состава, а также и расширяющейся добавки, их соотношения в смеси, степени измельчения последней и температурного режима, при котором твердеет бетонная смесь.

В настоящее время расширяющиеся цементы в значительном количестве выпускают в СССР, США и Японии преимущественно на основе портландцемента. Глиноземистый цемент используют незначительно вследствие его высокой стоимости.

В качестве расширяющихся добавок предложено значительное количество веществ, среди которых более изученными в отношении возможности их применения явились

алюминаты и сульфаты кальция, а также окиси кальция и магния. Практическое применение нашли почти исключительно материалы, содержащие алюминаты и сульфаты кальция. Их преимущественное использование обусловлено интенсивным и достаточно хорошо регулируемым объемным расширением бетонов на цементах с этими добавками, возникающим вследствие быстрого образования гидротрисульфоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. В настоящее время используют синтетические сульфоалюминатные клинкеры, получаемые обжигом при температуре около 1300° С соответствующих сырьевых смесей. При этом одним из компонентов клинкера является $3(CA) \cdot CaSO_4$, обусловливающий расширение цемента при взаимодействии с водой. Изготовление расширяющегося цемента в этом случае сводится к совместному помолу обычного портландцементного клинкера с клинкером, содержащим сульфоалюминат кальция, и гипсом. Соотношения между компонентами подбирают таким образом, чтобы получить продукт с требуемым объемным расширением в зависимости от свойств исходных компонентов. Такие цементы по исследованиям Клейна с индексом «К» применяются в США. По другому способу в США расширяющиеся цементы получают помолом портландцементного клинкера, содержащего повышенное количество алюмината кальция (до 10—13%), с повышенным по сравнению с требуемым по стандарту количеством гипса.

В СССР и Японии наибольшее применение получили расширяющиеся цементы, получаемые совместным помолом портландцементного клинкера с расширяющимися добавками. В качестве расширяющихся добавок, по В. В. Михайлову, применяют специально приготовляемые, например, из глиноземистого цемента, высококальциевые алюминаты C_4AH_{13} или различные материалы со значительным количеством глинозема (глиноземистый цемент, шлаки и т. п.). В США цемент Михайлова известен под индексом «М». К. С. Кутателадзе с сотрудниками предложил для его получения использовать алунитовые породы, обожженные при 600° С. В них содержится сульфат алюминия.

Имеется опыт применения сталерафинировочных шлаков (К. П. Грабенко, В. Х. Хомич, Т. В. Кузнецова и др.).

Как уже отмечалось, в зависимости от ряда факторов (состав цементов, тепловой режим твердения, содержание их в бетоне и др.) свободное линейное расширение изготовленных из них бетонов может изменяться от долей процента до 1,5—3% без нарушения сплошности тела. В условиях связанного, ограниченного увеличения объема твердеющей системы (в виде теста, раствора или бетона) в ней возникают напряжения сжатия и тем более высокой интенсивности, чем сильнее выражена способность цемента к расширению. Бетоны на цементах с пониженной энергией расширения становятся малоусадочными и даже безусадочными при твердении в среде, благоприятствующей их высыханию. Цементы с повышенной химической энергией расширения дают возможность изготовления самонапряженных бетонов при их твердении в условиях связанного, ограниченного расширения. Такие цементы, обеспечивающие самонапряжение бетона высокой интенсивности в условиях ограниченного увеличения объема, а также натяжение арматуры в железобетоне, называются напрягающими (НЦ). На рис. 53 представлена схема напряжений в твердеющем бетоне на портландском (*а*) и напрягающем (*б*) цементах. В первом случае при высыхании в бетонном элементе возникают напряжения сжатия, которые при ограниченной возможности уменьшения его внешнего объема приводят к растягивающим напряжениям. Когда последние достигают уровня, превышающего предел прочности бетона на растяжение, в нем возникают усадочные трещины. В бетонном элементе на расширяющемся цементе при твердении возникают растягивающие напряжения, но в условиях ограниченного (связанного) расширения бетонный элемент испытывает напряжение сжатия. При высыхании такого элемента и развитии в нем усадочных деформаций уровень напряжений сжатия уменьшается. Тем не менее они остаются достаточно высокими, чтобы предотвратить возникновение трещин.

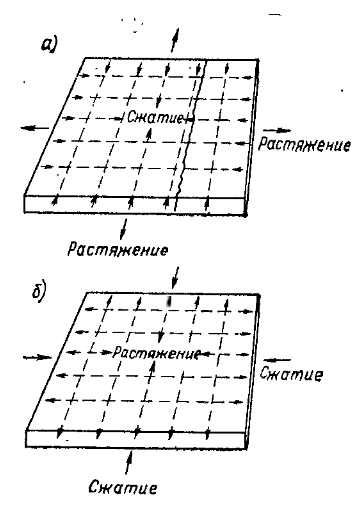


Рис. 53. Сравнительные схемы сжатия и расширения цемента обычного (а) и расширяющегося (б)

В СССР наибольшее применение в строительстве получили расширяющиеся цементы, разработанные в Научно-исследовательском институте бетона и железобетона

(НИИЖБ) под руководством В. В. Михайлова. В результате исследований, начатых в начале сороковых годов, был создан, в частности, водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ). Его готовят совместным помолом или смешением глиноземистого цемента (70%), гипса (20%) и высокоосновного гидроалюмината кальция. Последний получают отдельно из смеси глиноземистого цемента и гидратной извести (пушонки), взятых в соотношении 1:1 по массе. Увлажненная смесь (100% воды от массы твердых компонентов) после 2-часового перемешивания при обычной температуре на бегунах или другом подобном механизме нагревается затем при 130—150° С до полного высыхания. В этих условиях низкоосно́вные алюминаты кальция глиноземистого цемента (преимущественно CA) реагируют с гидратом окиси кальция, образуя четырехкальциевый гидроалюминат $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$. Полученный продукт измельчают и смешивают при совместном помоле с остальными компонентами.

Для замедления сроков схватывания применяют виннокаменную кислоту (0,12—0,2% воды затворения), сульфитный щелок (0,5—1%) и др.

Прочность ВРЦ определяют на кубиках размером 2×2×2 см, изготовленных из теста нормальной густоты. При этом прочность на сжатие должна быть не менее: через 6 ч твердения — 75, через 3 сут — 300 и через 28 сут — 500 кгс/см² (марка цемента).

Важную для расширяющихся цементов характеристику относительного линейного удлинения в процессе твердения устанавливают следующим образом. Из цементного теста готовят образцы-призмы размером 31,5×31,5×100 мм, которые через 1 ч после изготовления и измерения длины погружают в воду. Через 1 сут значение расширения должно быть в пределах 0,2—1%. При хранении образцов на воздухе значение относительного линейного расширения через 1 сут должно быть не менее 0,05 %, а через 28 сут — не менее 0,02%.

Следует подчеркнуть, что этот цемент характеризуется также и высокой водонепроницаемостью: образцы из теста или раствора состава 1:2 через 1 сут после изготовления должны выдерживать давление воды до 0,6 МПа (изб.) без признаков фильтрации.

Твердение водонепроницаемого расширяющегося цемента (ВРЦ) — результат взаимодействия основного компонента гидроалюмината кальция CAH_{10}, переходящего затем в C_2AH_8 и $Al(OH)_3$. Наряду с этим главным процес-

сом твердения развиваются и такие побочные, как гидратация полуводного гипса и взаимодействие двуводного гипса с высокоосновным гидроалюминатом кальция. При этом образуется трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция по схеме

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 13H_2O =$$
$$= 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O + Ca(OH)_2.$$

Образование этого соединения в начальной фазе твердения, когда система еще достаточно податлива, вызывает ее равномерное расширение без видимого нарушения структуры. В последующем через 1—2 сут начинается стабилизация системы с прекращением расширения. Объясняется это ростом ее прочности при дальнейшем твердении глиноземистого цемента и израсходованием гипса и высокоосно́вного гидроалюмината кальция, являющегося расширяющимся компонентом.

Водонепроницаемый цемент (ВРЦ) применяют для зачеканки и гидроизоляции швов тюбингов, раструбных труб, для создания гидроизоляционных покрытий на железобетонных трубах, на элементах сооружений и т. п. Его используют также при создании плотных стыков в сборных железобетонных конструкциях, для заделки трещин и т. д. Нельзя применять ВРЦ при работах, выполняемых при температуре ниже 0° С, а также в конструкциях, эксплуатируемых при температурах выше 80° С.

Одним из представителей расширяющихся цементов, разработанных И. В. Кравченко, является гипсоглиноземистый цемент (ГОСТ 11052—64). Получают его совместным помолом высокоглиноземистых шлаков и двуводного гипса. Компоненты берут в соотношении 0,7:0,3 по массе. Вяжущее это характеризуется интенсивным твердением в водной и воздушной среде. Для его изготовления применяют высокоглиноземистые шлаки с большим содержанием однокальциевого алюмината. Вяжущее измельчают до остатка на сите № 008 не более 10%. Начало его схватывания должно наступать не ранее 20 мин, а конец должен наступать не позднее 4 ч.

По прочности цемент разделяют на марки 400 и 500, устанавливаемые испытанием на сжатие образцов по ГОСТ 310—76 из растворов 1:3 и испытанных через 3 сут твердения.

Линейное расширение цемента устанавливают на образцах размером 4×4×16 см. При твердении образцов из теста в воде через 1 сут расширение должно быть не менее

0,15%, а через 28 сут — не менее 0,3 и не более 1%. При твердении образцов на воздухе (после трехсуточного нахождения в воде) расширение должно быть не менее 0,1%. Образцы из теста через 1 сут, а образцы из раствора (1:2) через 3 сут после изготовления не должны пропускать воду под давлением 1 МПа (изб.).

Для бетонов на гипсоглиноземистом цементе характерна высокая прочность сцепления нового бетона со старым (в 20—25 раз выше, чем бетонов на портландцементе). Бетоны на рассматриваемом цементе хорошо твердеют при температурах до 80° С, которые недопустимы при твердении бетонов на чистом глиноземистом цементе. Растворы на этом цементе характеризуются высокой морозостойкостью.

Твердение гипсоглиноземистого цемента обусловлено взаимодействием глиноземистого цемента с водой с образованием, в частности, C_2AH_8. Кроме того, особенно в начальный период твердения, идет образование и гидросульфоалюминатов кальция, вызывающих к тому же некоторое расширение всей системы. Поэтому гипсоглиноземистый цемент характеризуется высокой сульфатостойкостью, хотя в растворах хлористых солей он менее устойчив, чем глиноземистый.

Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент предназначается для изготовления безусадочных и расширяющихся водонепроницаемых растворов и бетонов, для заделки стыков сборных бетонных и железобетонных конструкций, омоноличивания и усиления конструкций, зачеканки швов, и раструбов и т. п.

Нельзя применять этот цемент в конструкциях, работающих при температурах, превышающих 80° С.

На основе глиноземистого цемента изготовлена и другая разновидность расширяющихся вяжущих — гипсошлакоглиноземистый цемент, предложенный П. П. Будниковым, Б. Г. Скрамтаевым и И. В. Кравченко. Этот цемент получают, смешивая глиноземистый цемент (45%), а также измельченные основный доменный гранулированный шлак (25%) и двуводный гипс (30%). Свойства этого вяжущего близки к свойствам гипсоглиноземистого цемента.

Расширяющиеся цементы на основе портландцемента также представлены и рядом других разновидностей.

Лосье (Франция) один из первых предложил цемент, содержащий 70—80% портландцемента, 15—20% доменного шлака и 6—15% расширяющегося компонента, который получают обжигом смеси двуводного гипса (50%), красного боксита (25%) и мела (25%). Чем больше этого компонента, тем сильнее расширяется цемент, что является следствием образования трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция. Роль доменного шлака сводится к связыванию избыточного сульфата кальция на определенном этапе твердения всей смеси и к ее стабилизации. Предложено также получать расширяющиеся цементы, смешивая портландцемент, глиноземистый и сульфатно-шлаковый цемент или вводя в портландцемент различные расширяющиеся добавки.

По данным И. В. Кравченко и Ю. Ф. Кузнецовой, интересными свойствами характеризуется расширяющийся портландцемент (РПЦ), получаемый совместным помолом цементного клинкера (60—65%), высокоглиноземистых доменных шлаков (5—7%), двуводного гипса (7—10%) и активной минеральной добавки (20—25%). Для этого смешанного вяжущего начало схватывания должно наступать не ранее 30 мин, а конец должен наступать не позднее 12 ч. В зависимости от качества исходного портландцемента выпускают РПЦ марок 400, 500 и 600, определяемых по показателям прочности на сжатие образцов, изготовленных по МРТУ 21-44-66 из растворов 1:3 и испытанных через 28 сут твердения в воде. Твердение этого вяжущего обусловлено взаимодействием портландцемента с водой с образованием преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH (B). Вместе с тем повышенное количество гипса и добавка высокоглиноземистого шлака обеспечивают интенсивное образование в начальной стадии твердения также и гидросульфоалюминатов кальция (преимущественно в виде трехсульфатной формы), что вызывает некоторое расширение системы. Гидравлическую добавку следует рассматривать, по-видимому, как стабилизатор.

Образцы из теста расширяющегося портландцемента (РПЦ) при твердении в воде в течение суток расширяются не менее чем на 0,15%, а через 28 сут — на 0,3—1%. При водно-воздушном твердении в течение 28 сут расширение должно быть не менее 0,1%. Характерен для этого цемента интенсивный рост прочности в процессе пропаривания при 70—80° С. Это позволяет при производстве бетонных и железобетонных изделий на этом цементе ограничиваться тепловлажностной обработкой в течение 4—6 ч. Ценное свойство бетонов на РПЦ — их высокая водонепроницаемость, которая характеризуется отсутствием фильтрации воды при давлениях 1,1 МПа и более.

Этот цемент можно применять в тех же областях строительства, что и другие расширяющиеся цементы. Целесо-

образно использовать его в производстве сборных бетонных и железобетонных изделий; при этом создается возможность сократить продолжительность тепловлажностной обработки.

Как уже отмечалось, В. В. Михайлов с Л. С. Литвером и другими сотрудниками [33] разработали теоретические основы и рекомендации по производству, оценке свойств и применению напрягающих цементов (НЦ) в строительстве, в том числе для изготовления «самонапряженных» железобетонных конструкций. Цементы НЦ характеризуются не только значительной величиной, но и большой энергией расширения. Они готовятся совместным помолом до удельной поверхности 4000—4500 см^2/г смеси двуводного гипса, высокоглиноземистого компонента и портландцементного клинкера, взятых в примерном соотношении от 14:16:70 до 16:20:64 (по массе). В зависимости от свойств исходных материалов и показателей для НЦ его составы устанавливают специальными опытами. В необходимых случаях для усиления эффекта расширения вводят известь в количестве не более 5%.

Особенно важно отметить, что предложенные составы НЦ для самонапряженных конструкций обеспечивают расширение бетона в тот отрезок времени, когда он достигает прочности около 15 МПа. Это является непременным условием натяжения арматуры до требуемых показателей. Таким образом, химическая энергия, связанная с образованием цементирующих веществ, рационально используется для механической работы натяжения арматуры. Важно также отметить, что при этом наблюдается двух- и трехосное натяжение, которое механическим путем достигается с большим трудом. Самонапряжение бетона и стали сохраняется и в длительные сроки. Уровень его может несколько снизиться вследствие усадочных деформаций при высыхании конструкций.

В качестве глиноземсодержащих материалов рекомендуют глиноземистый цемент или шлак, а также алунитовую породу, обожженную при 600° С и содержащую активный глинозем.

Применяют две разновидности НЦ:

НЦН-цемент для растворов и бетонов, твердеющих при нормальной температуре и преимущественно в монолитном железобетоне;

НЦТ-цемент для изготовления самонапряженных сборных железобетонных изделий, подвергаемых тепловлажностной обработке.

Таблица 32. **Показатели прочности напрягающего цемента**

Марка	Предел прочности при сжатии, МПа, через	
	1 сут	28 сут
400	10	40
500	12	50

Рекомендованы НЦ трех марок с энергией самонапряжения 2, 4 и 6 МПа. НЦ марки 20 (2 МПа) должен рассматриваться как цемент, полностью компенсирующий усадку бетона и создающий небольшое преднапряжение. Второй предназначен для изготовления преднапряженных конструкций с коэффициентом армирования бетона, равным 1%, и третий — для всех остальных преднапряженных конструкций. При этом обращается внимание на то, что НЦ допускается к применению только в конструкциях, армированных в двух и трех направлениях при минимально допустимом коэффициенте армирования 0,15%.

НЦ применяют также в бетонах без армирования, где он зажат в жесткие контуры (стыки, плиты в жестких контурах, колонны в обоймах и т. д.).

Главнейшими характеристиками механических свойств бетонов на НЦ являются показатели, полученные на образцах связанного (ограниченного) расширения. В табл. 32 даны некоторые характеристики напрягающего цемента с малой энергией напряжения (НЦ-20) по ТУ 21-20-18-74.

Свободное линейное расширение призм размером 4×4×16 см, изготовленных из растворов 1:1 (цемент:песок по массе) по ГОСТ 310—76, через 28 сут должно быть не болеее 2,5%. Прочность определяется также по этому ГОСТу с изготовлением балочек из раствора 1:1. Самонапряжение НЦ устанавливают на призмах 4×4×16 см, изготовленных в динамометрических кондукторах, обеспечивающих образцам упругое сопротивление расширению, эквивалентное продольному армированию с коэффициентом армирования, равным 1%.

Применение напрягающих цементов эффективно в конструкциях подземных, подводных и различных напорных сооружений. Они находят использование в самонапряженном железобетоне полов промышленных зданий, в покрытиях дорог и аэродромов, в конструкциях спортивных и гражданских зданий.

2. ГИПСОЦЕМЕНТНОПУЦЦОЛАНОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА (ГЦПВ)

ГЦПВ получают, смешивая полуводный гипс (строительный или высокопрочный), портландцемент и ту или иную кислую активную минеральную (пуццолановую) добавку.

Как известно, смеси гипсовых вяжущих веществ с портландцементом при твердении характеризуются неустойчивостью. При затворении водой они вначале интенсивно твердеют, но через 1—3 мес, а иногда и позднее возникают деформации, обусловливающие обычно не только падение прочности, но даже разрушение системы. Такое поведение смесей гипсовых вяжущих с портландцементом при твердении — следствие образования трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция из высокоосно́вных алюминатов кальция, содержащихся в портландцементе, и сульфата кальция.

Представлялась заманчивой возможность сочетания гипсовых материалов с портландцементом в любых соотношениях и получения вяжущих, твердеющих без разрушительных деформаций и характеризующихся водостойкостью, высокой сульфатостойкостью и быстротой роста прочности, т. е. положительными свойствами, присущими отдельным компонентам.

Эти системы исследовали А. В. Волженский, Р. В. Иванникова, В. И. Стамбулко, Г. С. Коган, А. В. Ферронская, З. С. Краснослободская и др. Было установлено, что если в смеси гипсовых вяжущих веществ с портландцементом вводить надлежащее количество пуццолановых (гидравлических) добавок, содержащих кремнезем в активной форме, то достигаются полная их стабильность и рост прочности при длительном твердении в воздушной или водной среде без разрушительных деформаций.

При твердении вяжущих из смеси гипса, портландцемента и пуццолановой добавки роль последней сводится вначале к снижению концентрации гидрата окиси кальция в водной среде до такого уровня, при котором нарушаются условия стабильного существования высокоосно́вных гидроалюминатов кальция ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) и создаются предпосылки к переходу их в более устойчивые низкоосно́вные. При этом $Ca(OH)_2$ и SiO_2 дают гидросиликаты типа CSH (B), по Боггу, или C—S—H (I), по Тейлору.

Такой ход реакции предопределяет неустойчивость трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция, который образуется в начальной стадии твердения, прекращение его дальнейшего образования, а возможно, и разложения. В последнем случае образуется, по-видимому, односульфатная форма $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, гидрогранаты $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (6-2n)H_2O$, гидросиликоалюминат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 12H_2O$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и их твердые растворы.

Переход эттрингита в односульфатную форму по схеме

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 15H_2O$$

сопровождается уменьшением абсолютного объема твердой фазы исходного вещества в 1,55 раза и образованием воды в жидком виде. Это способствует значительному снижению опасных напряжений, которые могли вначале возникнуть в твердеющей системе вследствие образования эттрингита. Таким образом, активный кремнезем пуццолановых (гидравлических) добавок может входить в состав гидроалюмосиликатов указанного состава, не опасных для устойчивости системы. Силикаты кальция портландцемента (C_3S и C_2S) при взаимодействии с водой в этих условиях дают гидросиликаты типа CSH (B) с пониженной основностью.

Отсутствие условий для стабильного существования «цементной бациллы» в смеси гипса, портландцемента и пуццолановой добавки обеспечивает полную устойчивость данной системы при длительном твердении. Водостойкость же и способность к гидравлическому твердению обусловлены образованием рассмотренных выше малорастворимых соединений и в первую очередь гидросиликатов кальция, защищающих двуводный гипс от растворяющего действия воды. В большой мере проявляется это защитное влияние на гипс, начиная с 15—20% содержания портландцемента в трехкомпонентной смеси.

В качестве пуццолановых добавок используют обычно такие материалы, как трепел, опоки, диатомит, активные вулканические породы, глины, обожженные при 600—700° С, некоторые активные золы и т. п. Желательно применять высокоактивные кислые минеральные добавки по ОСТ 21-9-74.

В настоящее время используются гипсоцементнопуццолановые вяжущие примерно следующего состава (% по массе):

Полуводный гипс	75—50
Портландцемент	15—25
Пуццолановая добавка (трепел, опока, диатомит) с активностью не менее 200 мг/г	10—25

Вместо портландцемента целесообразно применять пуццолановый портландцемент с надлежащим количеством активной гидравлической добавки и, наконец, шлакопортландцемент. Если имеются гранулированные доменные шлаки, то целесообразно изготовлять гипсошлакоцементные вяжущие (ГШЦВ) содержащие 65—40% полуводного гипса или ангидрита, 30—50% кислого доменного шлака и 5—8% портландцемента. Основная роль портландцемента сводится в данном случае к щелочной активизации вяжущих свойств шлаков. При повышенной основности доменных шлаков возникает необходимость вводить в ГШЦВ также пуццолановые добавки (10—15%) для снижения концентрации гидрата окиси кальция до безопасных пределов.

Г. И. Книгина предложила готовить подобные вяжущие совместным помолом или тщательным смешением измельченных двуводного гипса, доменного шлака и горелых пород, содержащих в активной форме кремнезем и глинозем.

В связи с тем, что на устойчивость этих систем при твердении решающее влияние оказывают активность и содержание пуццолановой добавки, очень важно строго дозировать ее. Для этого по методике, разработанной в МИСИ им. Куйбышева, титрованием определяют концентрацию окиси кальция в водной суспензии гипса, портландцемента и пуццолановой добавки. При этом концентрация окиси кальция должна быть не выше 1,1 г/л через 5 сут и ниже 0,85 г/л через 7 сут. Если концентрация при титровании окажется более высокой, то количество добавки по отношению к цементу увеличивают. Свойства этих вяжущих должны соответствовать требованиям технических условий ОСТ 21-29-77.

Гипсоцементнопуццолановые и гипсошлакоцементные вяжущие получают тщательным смешением всех составляющих. При этом пуццолановая добавка или доменный шлак должны быть предварительно высушены и измельчены до остатка не более 10% на сите № 008.

Из ГЦПВ, изготовленных на основе строительного гипса и портландцемента марки 400 (по ГОСТ 10178—76) и выше, можно получать обычные бетоны марок до 15—20 МПа в зависимости от расхода вяжущего (300—450 кг/м^3) и подвижности бетонных смесей. Коэффициент их размягчения

достигает 0,6—0,8. Прочность этих бетонов через 2—3 ч после изготовления достигает 30—40% марочной.

Бетоны на ГЦПВ с использованием высокопрочного гипса достигают прочности на сжатие через 2—3 ч 10—12 МПа, а через 7—15 сут нормального твердения 30—40 МПа. Эти бетоны характеризуются примерно теми же упругопластическими свойствами, что и бетоны на портландцементе равных по прочности марок. Весьма интенсивно твердеют ГЦПВ на высокопрочном гипсе и особобыстротвердеющем цементе марок 500 и 600.

Важно отметить, что если гипсовые бетоны, особенно во влажном состоянии, отличаются высокими показателями ползучести, то ползучесть бетонов на гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, содержащих 20—25% цемента и более, характеризуется примерно теми же показателями, что и бетонов на портландцементе. Для ускорения твердения изделий на ГЦПВ их можно пропаривать при 70—80° С в течение 5—8 ч, причем достигаемая прочность составляет 70—90% конечной.

Стальную арматуру в изделиях на ГЦПВ нужно защищать соответствующими покрытиями или добавками $NaNO_2$.

Бетоны и изделия на ГЦПВ характеризуются морозостойкостью 20—50 циклов в зависимости от состава вяжущих, их удельного расхода, вида, состава и плотности бетонов и других факторов. По сульфатостойкости эти вяжущие равноценны сульфатостойким портландцементам.

С 1956 г. гипсоцементнопуццолановые вяжущие успешно применяют в строительстве. На их основе методом проката на стане Н. Я. Козлова или в кассетах готовят панели для устройства стен ванных и душевых комнат, а также санитарных кабин, блоки с вентиляционными каналами и т. п. Широко применяют в строительстве панели для верхних покрытий полов жилых зданий.

Изделия из ГЦПВ используют также при возведении малоэтажных жилых домов и зданий сельскохозяйственного назначения. ГЦПВ в смеси с водной дисперсией поливинилацетатного полимера или дивинилстирольного латекса применяют для отделки наружных и внутренних поверхностей зданий, для крепления керамических плит и других видов отделочных работ. Содержание полимера в отдельных составах колеблется в пределах 5—20% массы ГЦПВ. Эти композиции характеризуются высокими адгезионными свойствами и долговечностью.

Глава XIX

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ С ДОБАВКАМИ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

В настоящее время резко возрастает применение в строительстве различных вяжущих материалов и бетонов с добавками мономерных и полимерных органических и кремнийорганических веществ. Содержание их в вяжущих материалах может колебаться в больших пределах — от долей до 5—10% и более. Эти вещества вводят в портландцемент и его разновидности, получая полимерцементы и полимерцементные растворы и бетоны, в глиноземистый и другие цементы, а также в гипсовые вяжущие, получая полимергипсовые растворы и бетоны. Полимеры могут вводиться в вяжущие материалы при помоле последних (обычно до 1%) Чаще же их применяют в виде водных дисперсий и растворов, вводя в бетонные смеси при их приготовлении.

В твердении вяжущих веществ с полимерными добавками обычно участвуют оба компонента. Степень такого участия в большой степени зависит от свойств и состава как неорганического вяжущего, так и полимерной добавки. В результате бетоны на таких композициях приобретают свойства, заимствованные от каждого компонента исходной смеси. Так, они могут способствовать пластификации бетонных смесей со значительным снижением водосодержания в них, а также воздухововлечению и гидрофобизации с резким повышением морозостойкости бетона. Добавки полимеров увеличивают предельную растяжимость бетонов, их ударную вязкость, прочность на растяжение и изгиб, сопротивление истиранию, адгезию к другим материалам и др.

В неорганические вяжущие и бетонные смеси в качестве добавок вводят:

водные дисперсии полимеров — латексы (натуральный и синтетические каучуки), поливинилацетатные, поливинилхлоридные и другие эмульсии, способные в смеси с минеральным вяжущим распадаться с выделением воды, связываемой при его гидратации, и частиц полимера, которые слипаются в тонкие эластичные пленки на поверхности новообразований из неорганического вяжущего, усиливая соединение их друг с другом за счет склеивания;

водорастворимые полимеры — фенольные, карбамидные, эпоксидные и др., способные в твердеющем цементном камне переходить в твердое нерастворимое состояние под воздействием нагревания или щелочной среды, возникающей при гидратации цемента, или специально вводимых добавок — отвердителей.

Водные дисперсии полимеров представляют собой системы, в которых в дисперсионной среде (воде) взвешены мельчайшие частицы (глобулы) полимера. Их устойчивость против слипания (коагуляции) обеспечивается введением при получении (обычно методами эмульсионной полимеризации мономеров) небольших добавок эмульгаторов — полимерных коллоидов или поверхностно-активных веществ. Эмульгаторы образуют на поверхности глобул полимера экранирующие сольватные оболочки, а также если эмульгаторы способны к ионной диссоциации, придают частичкам полимера одинаковые по знаку электрические заряды. Все это препятствует их слипанию. В большинстве случаев латексы и эмульсии высокополимеров имеют глобулы с отрицательными зарядами.

При смешивании водных дисперсий с минеральными вяжущими их устойчивость нарушается и они почти мгновенно коагулируют. Коагуляция вызывается:

противоположными зарядами зерен минерального вяжущего (в водной суспензии частички портландцемента и глиноземистого цемента имеют положительный заряд) и глобул полимера. Смешение одинаковых по заряду частичек латекса и цемента дает возможность получать наиболее гомогенные смеси;

коагулирующим действием многовалентных ионов (Ca^{2+} и др.), образующихся в водной среде при твердении минеральных вяжущих;

значительным механическим воздействием при приготовлении бетонных смесей, срывающим стабилизирующие оболочки с поверхности частиц полимера.

Для предотвращения до начала схватывания и твердения минеральных вяжущих преждевременной коагуляции водных дисперсий полимеров прибегают к дополнительной стабилизации их введением специальных веществ — стабилизаторов. Применяют стабилизаторы двух типов: поверхностно-активные вещества и коллоиды, образующие на поверхности частиц полимера защитные гидрофильные оболочки; электролиты, подавляющие действие многовалентных ионов (Ca^{2+} и др.), К первым относятся белки (казеин, желатин), производные целлюлозы, неионогенные поверхностно-активные вещества (типа ОП-7, ОП-10), соли органических сульфокислот и др.; ко вторым — гидраты и соли щелочных металлов, в частности силикат и фосфат натрия.

При выборе стабилизаторов необходимо учитывать их влияние на структурную вязкость и пластическую прочность полимерцементного теста и на процессы гидратации минеральных вяжущих. Коллоидные стабилизаторы увеличивают вязкость, и вследствие этого для поддержания нужной подвижности смесей необходимо повышенное содержание воды. Сода, фосфат натрия и бура замедляют гидратацию цемента; поташ ускоряет схватывание теста и т. д. Влияет также и вид эмульгатора, введенного при получении латексов и эмульсий. При использовании в качестве эмульгатора поливинилового спирта в ряде случаев водные дисперсии отличаются высокой стабильностью, и дополнительная стабилизация при смешивании их с минеральным вяжущим не требуется. Для эмульсий разных полимеров применяют обычно свои виды стабилизаторов, причем их оптимальное содержание устанавливают опытным путем.

В полимерцементные композиции латексы и другие водные эмульсии полимеров вводят в количестве 5—20% (в пересчете на сухое вещество) и редко больше от массы минерального вяжущего.

Бетонные смеси на основе полимерцементных составов готовят различными способами. При хорошо стабилизированных эмульсиях полимера все компоненты смешиваются одновременно в лопастных или других мешалках принудительного действия. В других случаях сначала смешивают минеральное вяжущее с заполнителями, а затем добавляют водную эмульсию полимера и воду в таком количестве, чтобы получить бетонную смесь заданной подвижности. Этот способ особенно целесообразен при использовании сухих растворных смесей, изготовляемых на заводах централизованно. При изготовлении смесей с крупнозернистыми и волокнистыми материалами сначала целесообразно приготовить полимерцементное вяжущее, затем в смесители принудительного действия ввести необходимое количество воды и заполнители. Выбор того или иного способа приготовления полимерцементной бетонной смеси зависит от

стабильности водных дисперсий полимера в присутствии вяжущего вещества.

Полимерцементные композиции с добавками водорастворимых полимеров имеют свои особенности. В отличие от латексов и других полимерных эмульсий водорастворимые полимеры имеют вязкость, во много раз большую, чем вода. Их отверждение — переход в твердое нерастворимое состояние — часто возможно лишь при нагревании или введении отвердителей, многие из которых затрудняют процессы структурообразования минеральных вяжущих веществ. В связи с этим водорастворимые высокополимеры вводятся в количестве от 1 до 2,5% (в пересчете на сухое вещество) массы неорганического вяжущего. При таком расходе они обычно оказывают пластифицирующее действие на бетонную смесь. Бетонные смеси в этом случае готовят в обычном порядке, вводя с водой затворения полимерные смолы с необходимыми добавками для их отверждения в бетоне.

Процессы твердения неогранических вяжущих с полимерными веществами изучены недостаточно. Рядом исследований показано, что в смеси их могут протекать реакции взаимодействия, оказывающие влияние на структуру и свойства образующегося камня.

По данным Ю. С. Черкинского и Г. Ф. Слинченко, характер влияния полимерных добавок на гидратацию цемента определяется, во-первых, природой функциональных групп и, во-вторых, их количеством в органическом соединении. При определенном расположении друг относительно друга влияние функциональных групп на гидратацию цемента усиливается. Установлены также факты упрочнения органических полимеров гидратными новообразованиями и возникновения частичек последних в рентгеноаморфном состоянии. Это обстоятельство, по-видимому, положительно сказывается на прочности образующегося полимерцементного камня.

По данным К. С. Ахмедова с сотрудниками, водорастворимые полиэлектролиты, неионогенные полимеры и соответствующие мономеры, содержащие такие активные полярные группы, как — OH, — COOH, — $CONH_2$ по отношению к минералам портландцемента или продуктам их гидратации, являются поверхностно-активными веществами. Из них химически активными являются только карбоксилсодержащие соединения. Добавки всех указанных видов не только изменяют условия и кинетику выделения гидратных новообразований, но и влияют на морфологию и прочность твердеющей структуры. Наименее активны в этом отношении гидроксилсодержащие полимеры. Высокой адсорбционной способностью отличаются вещества с алкидной группой $CONH_2$. Карбоксилсодержащие полимеры наиболее эффективны в тех случаях, когда необходимо регулирование процессов схватывания цемента, снижения водопотребности теста и повышения прочности и долговечности камня.

Механизм формирования структуры полимерцементного камня в общем виде можно представить следующим образом. При изготовлении полимерцементных композиций с латексными и другими эмульсиями сначала идут обычные процессы гидратации и твердения неорганического вяжущего. По мере связывания воды в гидраты, а также испарения из смеси свободной воды происходит повышение концентрации полимера в дисперсии и ее постепенная коагуляция. Глобулы полимера слипаются в эластичные тонкие пленки. Последние, заполняя «неплотности» в контактах поликристаллических сростков, а также капилляры, поры и микротрещины цементного

камня, способствуют его упрочнению и одновременно придают камню эластичность благодаря дополнительному «шарнирному» соединению новообразований минерального вяжущего с частицами полимера.

Полимерцементные композиции наиболее интенсивно твердеют в воздушно-сухих условиях, когда в результате испарения воды происходит быстрое упрочнение полимерной составляющей связующего. Во влажной среде, исключающей высыхание, полимерная часть упрочняется медленно и прочность камня оказывается ниже, чем при твердении в воздушно-сухих условиях. При твердении полимерцементных композиций с добавками водорастворимых полимеров упрочнение камня происходит также в результате двух одновременно протекающих процессов: гидратации минерального вяжущего вещества и полимеризационного твердения смол с переходом их в нерастворимое состояние. При этом отверждение полимерной составляющей не связывается с ее обязательным обезвоживанием. Поэтому эти композиции могут твердеть во влажной среде. При водном твердении бетоны на карбамидных и эпоксидных смолах набирают прочность даже быстрее, чем бетоны без полимерных добавок. Свойства вяжущих и бетонов с добавкой полимеров зависят от вида и количества полимерной добавки, используемых при этом стабилизаторов (или отвердителей), а также от условий твердения и других технологических факторов.

Плотность полимеров в 2—2,5 раза меньше, чем минеральных вяжущих веществ. В связи с этим можно было бы полагать, что с увеличением количества вводимой полимерной добавки объемная масса полимерцементных смесей и бетонов будет уменьшаться. Фактически это не наблюдается. Лишь при малых количествах полимерных добавок уменьшается объемная масса затвердевших композиций, по-видимому, вследствие воздухововлечения.

Водопотребность при небольшом их содержании (отношение массы сухого полимера к массе цемента $П/Ц = 0{,}02—0{,}05$) уменьшается, а затем возрастает. При этом эмульсии полимеров придают смесям особые вязкопластичные свойства. При одинаковой пластичности по расплыву конуса при $П/Ц > 0{,}2$ полимерцементные смеси отличаются повышенной вязкостью и хуже укладываются, чем смеси на минеральном вяжущем без добавок.

Сроки схватывания этих вяжущих обычно с увеличением содержания полимерных добавок замедляются. При использовании в качестве стабилизаторов коллоидов (например, казеината аммония) сильно замедляется рост пластической прочности смеси. Твердение данных композиций сопровождается усадкой, в несколько раз превышающей усадку обычного цемента. Усадки возрастают с увеличением количества полимерной добавки.

Введение в минеральные вяжущие полимерных добавок способствует значительному увеличению их прочности на растяжение и изгиб, а также сопротивлению удару. Максимальные показатели прочности достигаются при содержании водной дисперсии полимера в количестве до 15—20% (по массе сухого остатка) массы минерального вяжущего. Бóльшая добавка полимера приводит к ухудшению этих свойств, что объясняется изменениями структуры полимерцементного камня. При большом содержании полимера в композиции цементирующие новообразования, возникающие при гидратации минерального вяжущего, в значительной мере разобщены пленками полимера и не образуют пространственной структурной сетки.

Абсолютные показатели прочности полимерцементных вяжущих с латексами и другими эмульсиями полимеров, как отмечалось, сильно зависят от влажности среды, в которой протекают их схватывание и твердение. Через 28 сут твердения при относительной влажности воздуха 50% полимерцементный раствор с добавкой 20% поливинилацетатной эмульсии (в пересчете на сухое вещество) имеет прочность на растяжение и изгиб в 2—2,5 раза выше, чем цементный раствор без добавок. В среде с повышенной влажностью (75%) через 28 сут полимерцементный раствор приобретает прочность на растяжение и изгиб всего на 30—40% больше, чем раствор без добавок поливинилацетата. В ряде случаев при введении в бетоны полимерных добавок их прочность на сжатие снижается и в тем большей степени, чем больше добавка полимера и выше относительная влажность среды, в которой происходит твердение.

В отличие от обычных бетонов полимерцементные бетоны представляют собой материалы, обладающие высокими вязкоэластическими свойствами. Их деформации при сжатии, растяжении, изгибе, а также при ползучести выше деформаций цементных бетонов.

Особенностью бетонов на этих вяжущих является их высокая износостойкость. Сопротивление истиранию возрастает с увеличением содержания в них полимерных добавок. Бетон с содержанием полихлоропренового латекса или поливинилацетатной эмульсии в количестве 20% (в пересчете на сухое вещество) массы цемента по износостойкости в 12—15 раз выше обычного бетона.

Химическая стойкость полимерцементных композиций зависит от вида и количества вводимого полимера. Бетоны на полихлоропреновом и натуральном латексах обладают повышенной стойкостью против действия кислот. Бетоны с добавками поливинилацетата более стойки в отношении масел и нефти.

Ценным свойством полимерцементных композиций являются их высокая адгезия практически ко всем строительным материалам. Свежеуложенный бетон с добавками поливинилацетата и других полимеров склеивается с ранее уложенным бетоном так, что при нагрузке на стык разрушается старый бетон. Клеящая способность полимерцементных смесей возрастает пропорционально содержанию в них полимеров от 0 до 15—20% массы цемента, приближаясь к показателям клеящих свойств чистого полимера. Адгезионные свойства полимерцементных вяжущих наиболее полно проявляются при твердении в воздушно-сухих условиях.

Полимерцементные бетоны и растворы используются для устройства полов в общественных и промышленных зданиях, покрытий дорог, аэродромов и других конструкций, где требуются высокая механическая прочность и износостойкость, а иногда и химическая стойкость (против действия минеральных масел, нефти) Высокие адгезионные (клеящие) свойства позволяют применять их для ремонта (заделки) трещин в бетонных и каменных конструкциях, а также для соединения (склеивания) предварительно заготовляемых бетонных изделий. Полимерцементные штукатурки используют в виде защитных покрытий железобетонных и других конструкций, а также для декоративной отделки зданий.

В заключение можно привести результаты некоторых исследований, свидетельствующие об эффективности применения полимеров в качестве добавок, улучшающих свойства бетонных смесей.

А. В. Саталкин, О. В. Кунцевич, В. Л. Солнцева, О. С. Попова и др. особое значение придают полимерцементным композициям, получаемым на основе водорастворимых смол (эпоксидных ТЭГ, ДЭГ и полиамидной смолы № 89) [40]. По их данным бетоны с этими смолами, вводимыми в количестве до 2% массы цемента, твердеют в воздушно-влажных условиях, не увеличивают, а в некоторых случаях снижают усадку и ползучесть, повышают прочность, растяжимость, трещиностойкость. Высокую водонепроницаемость придает растворам и бетонам добавка смеси резорцина с формальдегидом (1 : 1 по массе) в количестве 2% массы цемента. Эти составы успешно применены при устройстве гидроизоляционного покрытия на автодорожных мостах

По данным И. Н. Ахвердова с сотрудниками, добавки дивинилстирольного латекса СКС-65 ГП марки ЛС и особенно полиэтиленовой эмульсии в бетонные смеси в количестве 5—7,5% массы цемента (полимерцементное отношение $П/Ц = 0{,}05—0{,}075$) увеличивали прочность бетонов и резко улучшали их стойкость против действия жиров и других агрессивных веществ, свойственных предприятиям мясной и молочной промышленности.

По другим данным ввод в бетонные смеси водорастворимых эпоксидных смол в количестве 1—2% совместно с ускорителями твердения [например, $Ca(NO_3)_2$] способствует увеличению прочности бетона на 30—50%.

На основе некоторых полимерных веществ (например, сульфурированной меламиноформальдегидной смолы) разработаны составы так называемых суперпластификаторов (СП). Добавка их в бетонные смеси в количестве 0,2—5% массы цемента обеспечивает возможность увеличения их подвижности до 50 см без расслоения при обычных расходах воды. Снижение количества воды в смеси на 12—17% по сравнению с количеством воды без добавки создает предпосылки значительного увеличения прочности особенно при повышенных температурах (50—60° С) Особенностью некоторых суперпластификаторов является прекращение эффекта пластификации через 30—90 мин

Применение этих веществ обеспечивает большое снижение затрат труда на укладку бетонных смесей в формы и опалубки.

Глава XX

КИСЛОТОУПОРНЫЙ КВАРЦЕВЫЙ ЦЕМЕНТ И ЖИДКОЕ СТЕКЛО

Кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент представляет собой тонкоизмельченную смесь кварцевого песка и кремнефтористого натрия, затворенную водным раствором силиката натрия или калия В результате физико-химических процессов между

растворимым стеклом и кремнефтористым натрием смесь постепенно утрачивает пластические свойства и превращается в камень, способный противостоять действию большинства минеральных и органических кислот. Но при постоянном воздействии воды бетоны и растворы на этом вяжущем разрушаются.

Кислотоупорный цемент применяют в конструкциях и аппаратах, подвергающихся воздействию кислых сред, в особенности в химической промышленности, а также для приготовления кислотоупорных замазок, растворов и бетонов.

По данным большинства исследователей, кварцевый песок в цементе при обычных условиях твердения служит кислотостойким наполнителем, хотя предполагают, что возможно также взаимодействие между ним и жидким стеклом с образованием щелочных силикатов, способных постепенно твердеть, превращаясь в искусственный камень.

Как уже указывалось, для приготовления кислотоупорного цемента используют натриевое и калиевое растворимые стекла. Применяют преимущественно более дешевое натриевое стекло. Его получают обжигом смеси кварцевого песка с содой или сульфатом натрия при 1300—1400° С. При охлаждении расплава стекла образуется твердая масса, называемая силикат-глыбой. Последнюю растворяют в воде, применяя для этого обработку кусков материала паром под давлением 0,6—0,8 МПа (изб.) в автоклаве.

Химический состав жидкого стекла (натриевого и калиевого) обычно характеризуют формулой $R_2O \cdot nSiO_2$, в которой n — так называемый модуль стекла, представляющий собой отношение числа грамм-молекул кремнезема к числу грамм-молекул того или иного окисла щелочного металла R_2O. Часто применяют натриевое стекло с модулем в пределах 2,6—3,4, а калиевое — 3—4. При этом растворимые стекла с повышенным модулем более стойки к воздействию кислот. Чем выше модуль растворимого стекла, тем больше в нем коллоидного кремнезема и выше клеящие свойства такого растворимого стекла.

Натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078—67) используют для изготовления кислотоупорных цементов и бетонов, жароупорных и огнеупорных бетонов, огнезащитных обмазок и силикатизации грунтов; калиевое жидкое стекло — для приготовления силикатных красок, мастик и кислотостойких бетонов и растворов.

Растворимое стекло может затвердевать только на воздухе. Сущность процесса его твердения в таких условиях заключается в испарении жидкой фазы, повышении концентрации свободного коллоидного кремнезема, его последующей коагуляции и уплотнении. В твердении растворимого стекла участвует и углекислота воздуха. В водном растворе жидкого стекла содержится больше или меньше NaOH, препятствующего выпадению из раствора кремневой кислоты. Углекислота воздуха, нейтрализуя NaOH, способствует коагуляции кремнекислоты и более быстрому затвердеванию растворимого стекла на воздухе. Однако глубина проникания углекислоты воздуха сравнительно невелика, и положительное ее действие наблюдается только на поверхности.

Существенно ускоряет процесс твердения растворимого стекла добавка к нему кремнефтористого натрия Na_2SiF_6. Это объясняют взаимодействием его с силикатом натрия в водном растворе по схеме

$$Na_2SiF_6 + 6H_2O + 2Na_2SiO_3 = 6NaF + 3Si(OH)_4.$$

В результате силикат натрия разлагается с образованием геля кремневой кислоты — клеящего вещества, что приводит к быстрому твердению системы.

Вместо кварцевого песка при изготовлении кислотоупорного цемента можно применять и другие не разлагаемые кислотами материалы (андезит, бештаунит, базальт и т. п.).

Смесь тонкоизмельченного кварцевого песка и кремнефтористого натрия затворяют обычно водным раствором силиката натрия плотностью 1,345, взятым в количестве 25—30% массы песка. Содержание же Na_2SiF_6 в смеси должно находиться в пределах 10—15% массы растворимого стекла.

В зависимости от назначения кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент по ГОСТ 5050—69 может быть двух типов: тип I предназначен для кислотоупорных замазок, тип II — для растворов и бетонов. Количество кремнефтористого натрия в цементе типа I должно быть 4 ± 0,5%, а в цементе типа II — 8 ± 0,5% по массе. Цемент типа II при приготовлении растворов обычно затворяют натриевым жидким стеклом

По ГОСТу тонкость помола цемента обоих типов должна характеризоваться остатком на ситах № 008 и 0056 соответственно не более 10 и 30%.

Начало и конец схватывания должны наступать для цемента типа I соответственно не ранее 40 мин и 8 ч, а для типа II — 20 мин и 8 ч. Кислотостойкость цементов обоих типов определяется кипячением порошка в кислоте, при этом потери в массе не должны превышать 7%.

Механические показатели кислотоупорного цемента характеризуются пределом прочности при растяжении восьмерок, изготовленных из цементного теста нормальной густоты и испытанных в возрасте 28 сут после их твердения в воздушно-сухих условиях. При этом прочность должна быть: при хранении на воздухе без кипячения в серной кислоте, а также после дополнительного кипячения в серной кислоте не менее 2 МПа.

Предел прочности при сжатии кислотоупорного цемента стандарт не устанавливает. При оптимальном подборе состава кислотоупорного цемента и зернового состава заполнителей получают кислотоупорные бетоны с прочностью до 30—40 МПа.

Основное достоинство и принципиальное отличие кислотоупорного цемента от других минеральных вяжущих веществ — его способность сопротивляться действию минеральных кислот, за исключением фтористоводородной и кремнефтористоводородной. При этом с повышением концентрации кислоты кислотостойкость цемента возрастает. Объясняется это тем, что при разбавленных кислотах, т. е. при высоком содержании в них воды, свободный силикат натрия или фтористый натрий выщелачиваются. По этим же причинам бетон на кислотоупорном цементе обладает пониженной водостойкостью.

Для повышения кислотостойкости кислотоупорных бетонов рекомендуется обрабатывать их поверхность разбавленной соляной или серной кислотой, раствором хлористого кальция или хлористого магния. Повышение кислотостойкости объясняется при этом в основном увеличением плотности в результате закупорки поверхностных пор продуктами реакции жидкостей, применяемых для обработки, с натриевыми солями цементного камня. При этом повышается водостойкость.

Возможность применения кислотоупорного цемента на жидком стекле как в концентрированной, так и в слабой щелочной среде исключена. Щелочи, кипящая вода, водяной пар легко разрушают этот цемент. Не допускается применять его в условиях низких температур (ниже — 20° С).

Присутствие кремнефтористого натрия в цементе обусловливает его токсичность. Это следует учитывать, применяя кислотоупорный кремнефтористый цемент в строительстве объектов пищевой промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Байков А. А.** Сборник трудов, т. 5. М., Изд. АН СССР, 1948.
2. **Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.** Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1972.
3. **Болдырев А. С., Дятлов И. П.** Новые способы обжига клинкера в Японии.— Цемент, 1975, № 5.
4. **Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов** Волженский А. В., Буров Ю. С., Виноградов Б. Н., Гладких К. В. М., Стройиздат, 1969.
5. **Боженов П. И.** Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов. М., Госстройиздат, 1963.
6. **Будников П. П.** Химия и технология силикатов. Киев, Наукова думка, 1964.
7. **Бутт Ю. М., Тимашев В. В.** Портландцемент. М., Стройиздат, 1974.
8. **Бутт Ю. И., Рашкович Л. Н.** Твердение вяжущих при повышенных температурах. М., Стройиздат, 1965.
9. **Буров Ю. С., Колокольников В. С.** Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества». М., Стройиздат, 1974.
10. **Вабищевич Г. Н.** Применение автоматизированных систем на цементных заводах. — Цемент, 1976, № 2.
11. **Волженский А. В.** Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах М., Изд. АА. СССР, 1944.
12. **Волженский А. В., Стамбулко В. И. Ферронская А. В.** Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. М., Стройиздат, 1971.
13. **Волженский А. В., Ферронская А. В.** Гипсовые вяжущие и изделия. М., Стройиздат, 1974.
14. **Волженский А. В.** О зависимости структуры и свойств цементного камня от условий его образоваиия и твердения.—Строительные материалы, 1964, № 4.
15. **Волженский А. В.** Зависимость прочности вяжущих от их концентрации в твердеющей смеси с водой.—Строительные материалы, 1974, № 6.
16. **Горшков В. С., Тимашев В. В.** Физико-химические методы исследования вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1964.
17. **Кравченко И. В., Власова М. Т., Юдович Б. Э.** Пути увеличения выпуска высокопрочных и быстротвердеющих цементов. — Цемент, 1976, № 10.
18. **Кравченко И. В., Власова М. Т., Юдович Б. Э.** Высокопрочные и особобыстротвердеющие портландцементы. М., Стройиздат, 1971.

19. Кравченко И. В. Расширяющиеся цементы. М., Госстройиздат, 1962.
20. Ларионова З. М., Никитина Л. В., Гарашин В. Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. М., Стройиздат, 1977.
21. Лермит Р. Проблемы технологии бетона (пер. с франц.). М., Госстройиздат, 1959.
22. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона (пер. с англ.). М., Госстройиздат, 1961.
23. Миронов С. А. Теория и методы зимнего бетонирования. М., Стройиздат, 1975.
24. Миронов С. А., Малинина Л. А. Ускорение твердения бетона. М., Стройиздат, 1964.
25. Михайлов В. В., Литвер С. Л. Расширяющийся и напрягающий цементы и самонапряженные железобетонные конструкции. М., Стройиздат, 1974.
26. Монастырев А. В. Производство извести. М., Стройиздат, 1972.
27. Москвин В. М. Коррозия бетона М., Госстройиздат, 1952.
28. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов. М., Стройиздат, 1971.
29. Некрасов К. Д. Жароупорный бетон. М., Промстройиздат, 1957.
30. Овчаренко А. Я. Защита воздушной среды и экономика цементного производства. — Цемент, 1976, № 6.
31. Особобыстротвердеющий цемент /И. В. Кравченко, М. Г. Толочкова, А. И. Батрак, В. Я. Боровик. — Цемент, 1976, № 11.
32. Пащенко А. А., Сербин В. П., Старчевская В. А. Вяжущие материалы. Киев, Вища школа, 1975.
33. Применение бетонов на напрягающем цементе (под ред. В. В. Михайлова). М., изд. ЦИНИС, 1975.
34. Ратинов В. Б., Иванов Ф. М. Химия в строительстве. М., Стройиздат, 1977.
35. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М., Стройиздат, 1973.
36. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М., Знание, 1958.
37. Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. М., Стройиздат, 1969.
37а. Рыбьев И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1978.
38. Сапожников М. Я., Дроздов Н. Е. Справочник по оборудованию заводов строительных материалов. Изд. 3-е. М., Стройиздат, 1970.
39. Саталкин А. В., Комохов П. Г. Высокопрочные автоклавные материалы на основе известково-кремнеземистых вяжущих. М., Стройиздат, 1966.
40. Саталкин А. В., Солнцева В. Л., Попова О. С. Цементно-полимерные бетоны. Сб. тр. ЛИИЖТа, вып. 398. Л., Стройиздат, 1976.
41. Соломатов В. И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны. М., Стройиздат, 1967.
42. Справочник по проектированию цементных заводов. М., Стройиздат, 1969.
43. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ. Л., Стройиздат, 1974.
44. Торопов Н. А. Химия цементов. М., Промстройиздат, 1956.
45. Труды III, IV, V и VI Международных конгрессов по химии цемента. М., Стройиздат, 1958, 1964, 1973 и 1976 гг.
46. Физико-механические и физико-химические исследования цемента /Коновалов П. Ф., Штейерт, Н. П., Иванов-Городов А. Н. Волконский Б. В. М., Госстройиздат, 1960.
47. Хигерович М. И. Гидрофобный цемент. М., Промстройиздат, 1957.
48. Цилосани З. Н. Усадка и ползучесть бетона. Изд. АН ГССР, 1963.
49. Шестоперов С. В. Долговечность бетона. М., Автотрансиздат, 1974.
50. Юнг В. Н. Основы технологии вяжущих веществ. М., Промстройиздат, 1951.
51. Bogue R. H. The chemistry of portlandcement. New Jork, 1955.
52. Kühl H. Zement—Chemie. Band I—III. 1951—1952.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Александр Васильевич Волженский

Юрий Сергеевич Буров

Вадим Сергеевич Колокольников

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА
(технология и свойства)

Редакция литературы по строительным материалам и конструкциям
Зав. редакцией М. И. Бобылев
Редактор З. К. Косякина
Мл. редакторы Л. А. Козий, Л. А. Табачник
Внешнее оформление художника В. К. Сафронова
Технические редакторы Т. М. Кан, Т. В. Кузнецова
Корректоры Л. С. Лелягина, В. И. Гальозова

ИБ 2059

Сдано в набор 25.10.78 Подписано в печать 15.05.79 Т-09441
Формат 84×108 1/32. Бум. тип. № 1 Гарнитура «Литературная». Печать высокая.
Усл.-печ. л. 25,20 Уч.-изд. л. 26,8 Тираж 16.000 экз. Изд. № AI-7661
Заказ № 663 Цена 1 р. 20 к.

Стройиздат, 103006, Москва, Каляевская, 23а

Московская типография № 4 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
г. Москва, 129041, Б. Переяславская, 46